

УДК 546.645+546.06;548.3;543.086

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТРИМЕТИЛПЛАТИНЫ(IV) ДЛЯ МОСVD-ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2023 г. С. И. Доровских<sup>1</sup>\*, Н. В. Куратьева<sup>1</sup>, И. В. Корольков<sup>1</sup>, Т. В. Басова<sup>1</sup>, И. Ю. Ильин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: dorov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Уточнена структура триметилплатины(IV) иодида  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$  (I) (CCDC № 22330007) и определена структура впервые полученного комплекса триметилплатины(IV) с тридентатным N,N,O-иминокетонатом  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$  (II) (CCDC № 22330008). Методами элементного анализа и спектроскопии ИК, ЯМР подтверждена чистота выделенных фаз. Термическое поведение комплекса II исследовано методом термогравиметрии. С помощью квантово-химических расчетов оценены энергии ионизации и фрагментации молекул II, приводящие к образованию наиболее устойчивого фрагмента  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]^+$ . Комплекс II протестирован в процессах МОСVD. Пленки Pt с выраженной (111)-текстурой с размерами частиц около 100 нм были получены на Si-пластинах в присутствии кислорода.

**Ключевые слова:** комплексы триметилплатины(IV), PCA, термогравиметрия, DFT, МОСVD

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600679, **EDN:** SAOFHU

Комплексы триметилплатины(IV) с галогеновыми лигандами – важнейшие исходные вещества для получения широкого ряда соединений триметилплатины(IV), востребованных в областях координационной и структурной химии [1, 2], газофазных процессах синтеза платиновых наноматериалов [3, 4], а также для получения биметаллических катализаторов (2,2-бипиридил) $\text{PtMe}_3\text{X}$ , где X – Mn(CO)<sub>5</sub>, ReO<sub>3</sub> со связями Pt–металл [5, 6]. Комплексы триметилплатины(IV) с азотсодержащими ароматическими лигандами находятся в фокусе исследований. Так, в [7–9] сообщается об их динамическом поведении в растворах и влиянии типа растворителя на активацию связей C–H, а в [10, 11] исследована реакционная способность комплексов триметилплатины(IV) с диаминовыми, N,N- и O,N-карбеновыми лигандами в ацетоновых растворах в реакциях внутримолекулярного восстановления платины с выделением этана.

Работы по исследованию превращений комплексов триметилплатины(IV) в газовой фазе немногочисленны и в основном посвящены особенностям разложения адсорбированных молекул  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCp}^R]$  ( $\text{Cp}^R$  = циклопентадиельные лиганды) [12, 13] и  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtLPy}]$  (L = бета-дикетонатный лиганд, Py = пиридин) [14, 15] для газофазных (МОСVD – химическое осаждение из газовой фазы) процессов осаждения платиновых наноматериалов. В [16, 17] обоснована важность применения пиридина при синтезе прекурсоров

серии  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtLPy}]$ , поскольку в его отсутствие имеет место образование нелетучих комплексов  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtL}]_n$  с мостиковой связью Pt–C. Согласно [18], разложение паров  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}^{IV}\text{Cp}^{\text{Me}}]$  на поверхности подложек, содержащих OH-группы, сопровождается реакциями внутримолекулярной перегруппировки по связи Pt–CH<sub>3</sub> с формированием адсорбированных фрагментов  $\{(\text{CH}_3)_n\text{Pt}(\text{Cp}^{\text{Me}})\}$  и метана. Напротив, при переходе от  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCp}^R]$  к комплексам  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtLPy}]$  связи Pt–CH<sub>3</sub> упрочняются [14], а разложение паров, предположительно, сопровождается отщеплением бета-дикетонатного лиганда и пиридина [15]. Поскольку прочность связи Pt–Py в комплексах  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtLPy}]$  с нефторированными бета-дикетонами наиболее низкая [19, 20], их применение в МОСVD-процессах может сопровождаться деградацией паров прекурсора в объеме реактора. Альтернативой нефторированным прекурсорам  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtLPy}]$  являются комплексы триметилплатины(IV) с тридентатными лигандами, в которых атом платины координирует донорные атомы за счет образования хелатных металлоциклов.

Цель настоящей работы – уточнение структуры триметилплатины(IV) иодида  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$  (I), а также получение и исследование структуры и термических свойств комплекса (N,N-диметиламиноэтил)имино-2-пентен-3-ол-4-триметилплатины(IV)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$  (II) – одного из

первых представителей прекурсоров триметилплатины(IV) с тридентатным бета-иминокетонатным лингадом. Комплекс II протестирован в МОСVD-процессе для получения пленок Pt.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты для получения комплексов триметилплатины(IV):  $K_2PtCl_6$  (Pt 39.82%, Аурат),  $CH_3I$  ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), N,N-диметилэтилендиамин (**Dmeda**,  $\geq 99\%$ ,  $\rho = 0.807$  г/мл, Acros Organics), ацетилацетон (**HAcac**,  $\geq 99\%$ ,  $\rho = 1$  г/мл, Acros Organics),  $I_2$ , КОН и HCl (все ч. д. а.),  $CaSO_4$  (х. ч.), этанол (96%), ацетон (х. ч.) и гептан (ч. д. а.) использовали без предварительной очистки. Mg-ленту (ч.) механически очищали от окислов магния. Диэтиловый эфир (ч. д. а.) и бензол (х. ч.) непосредственно перед синтезом перегоняли в инертной атмосфере.

Анализ на C, H, N выполняли на приборе CARLO-ERBA-11008. ИК-спектры записывали на Scimitar FTS 2000 в области  $400-4000$   $cm^{-1}$  (таблетки с KBr). Отнесение полос проводили путем сравнения с данными [16]. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  растворов комплекса II в  $CDCl_3$  при  $25^\circ C$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus. Химические сдвиги определяли с использованием растворителя в качестве внутреннего стандарта ( $^1H = 7.26$  м.д.;  $^{13}C = 77.7$  м.д.) [21]. Масс-спектр регистрировали на масс-спектрометре высокого разрешения с прямым вводом (Thermo Scientific Double Focusing Sector) при ускоряющем напряжении 70 эВ при  $T = 100^\circ C$ ,  $P = 10^{-7}$  Торр.

**Синтез  $[(CH_3)_3PtI]_4$  (I)** выполняли в инертной атмосфере в технике Шленка согласно методике [22]. В колбе Шленка готовили раствор Гриньяра, используя Mg (1.32 г, 0.055 моль),  $CH_3I$  (8 мл, 0.056 моль) и кристаллы иода. К охлажденному до  $-20^\circ C$  раствору  $K_2PtCl_6$  (4.86 г, 0.01 моль) в смеси бензол (40 мл) и эфир (10 мл) по каплям через воронку добавляли суспензию Гриньяра. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 4 ч под аргоном до ее обесцвечивания. Осадок отфильтровывали, маточный раствор охлаждали до  $0^\circ C$  и по каплям добавляли 5 мл ледяного ацетона. Реакционная смесь становилась желто-оранжевой с двумя слоями. Открыв колбу для доступа воздуха, к реакционной смеси при перемешивании добавляли 25 мл ледяной воды и подкисляли ее 30 мл 10%-ной HCl. Органическую фракцию отделяли на воронке, водную фракцию экстрагировали аликвотами бензола по 30 мл до прозрачных вытяжек. Экстракты объединяли с органической фракцией и сушили над безводным  $CaSO_4$ . Растворитель вы-

паривали досуха на ротационном испарителе. Выход белых кристаллов I 2.38 г (65%).

Найдено, %:	C 9.69;	H 2.52.
Для $C_{12}H_{36}I_4Pt_4$		
вычислено, %:	C 9.80;	H 2.45.

**Синтез N,N,O-бета-иминокетона ( $C_9H_{18}N_2O$ )** выполняли путем взаимодействия стехиометрического количества Dmeda (8 мл, 0.056 моль) и H(Acac) (5.6 мл, 0.056 моль) в 20 мл гептана на холоду. После 24 ч собирали органическую фракцию (водная фракция появлялась в результате реакции конденсации реагентов) и проводили фракционную перегонку при  $130^\circ C$ , очищая таким образом  $C_9H_{18}N_2O$  от остатков исходных реагентов. В колбе при охлаждении до  $0^\circ C$  образовывались кристаллы  $C_9H_{18}N_2O$ . Выход 4.75 г (50%).

Найдено, %:	C 63.63;	H 10.60;	N 16.12.
Для $C_9H_{18}N_2O$			
вычислено, %:	C 63.49;	H 10.67;	N 16.45.

ЯМР  $^1H$  (500 МГц;  $\delta$ , м.д.): 16.47 (с., O—H), 5.49 (с., C—H), 2.38 (м., 4H,  $-CH_2-N(CH_3)_2$ ), 2.27 (с., 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.07 (с., 3H,  $(N=CCH_3)$ ), 2.04 (с., 3H,  $(CO)CH_3$ ), 1.97 (м., 4H,  $CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ ).

**Синтез  $[(CH_3)_3Pt(C_9H_{17}N_2O)]$  (II)**. К раствору 1 г (0.003 моль)  $[(CH_3)_3PtI]_4$  (I) в 25 мл бензола добавляли 25 мл спиртового раствора КОН (0.17 г, 0.003 моль) и  $C_9H_{18}N_2O$  (0.51 г, 0.003 моль). Реакционную смесь перемешивали на водяной бане в течение 12 ч. После упаривания растворителя сухой осадок сублимировали при  $110^\circ C$  и  $10^{-2}$  Торр и собирали бесцветные кристаллы II (выход 0.92 г (75%)), пригодные для исследования методом РСА.

Найдено, %:	C 35.01;	H 6.60;	N 6.53.
Для $C_{12}H_{26}N_2OPt$			
вычислено, %:	C 35.20;	H 6.42;	N 6.84.

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3121, 3070, 2954  $\nu(C-H)$ , 2872  $\nu(N-CH_3)$ , 1580, 1549, 1525, 1500  $\nu(C=O + C=C)$ , 1445, 1429, 1391  $\delta(H-C-H)$ , 635–425  $\nu(Pt-C, Pt-N, Pt-O)$ . ЯМР  $^1H$  (500 МГц;  $\delta$ , м.д.): 0.88 (3H,  $J_{Pt-H} = 70$  Гц,  $Pt-CH_3$ ), 0.96 (6H,  $J_{Pt-H} = 74$  Гц,  $Pt-CH_3$ ), 2.07 (с., 3H,  $(CN(CH_3)_2)CH_3$ ), 2.16 (с., 3H,  $(CO)CH_3$ ), 2.27 (с., 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.51 (т.т., 4H,  $-CH_2-N(CH_3)_2$ ), 3.39 (т.т., 4H,  $CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ ), 5.09 (с., C—H). ЯМР  $^{13}C$  (125.76 МГц;  $\delta$ , м.д.):  $-13.43$  ( $CH_3-Pt$ ,  $^1J_{C-Pt} = 785$  Гц), 20.41 ( $CH_3-C(NCH_3)_2$ ), 28.41 ( $CH_3-C(O)$ ), 43.07 ( $-CH_2-N(CH_3)_2$ ), 44.82 ( $N(CH_3)_2$ ), 56.87 ( $-CH_2-$

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> I <sub>4</sub> Pt <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OPt
M	1468.37	409.44
Пр. группа	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
a, Å	17.2522(8)	8.0822(2)
b, Å	19.3124(10)	8.4343(3)
c, Å	17.6678(10)	22.8958(6)
α, град		90.255(1)
β, град	116.143(2)	90.263(1)
γ, град		113.619(1)
Объем, Å <sup>3</sup>	5284.4(5)	1429.96(7)
Z	8	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	3.691	1.902
Диапазон сбора данных по θ	От 1.315° до 33.526°	От 0.889° до 33.457°
Диапазон h, k, l	-26 ≤ h ≤ 19, -24 ≤ k ≤ 29, -26 ≤ l ≤ 25	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 28
Число измеренных рефлексов	67820	18560
Число независимых рефлексов (R <sub>int</sub> )	18 287 (0.0563)	9172 (0.0282)
Полнота сбора данных по θ = 25.242°, %	99.9	100.0
Число рефлексов/огр./параметров	18287/0/385	9176/0/318
S-фактор по F <sup>2</sup>	0.964	1.109
R-фактор (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0426 wR <sub>2</sub> = 0.0722	R <sub>1</sub> = 0.0380 wR <sub>2</sub> = 0.0680
R-фактор (все данные)	R <sub>1</sub> = 0.1097 wR <sub>2</sub> = 0.0822	R <sub>1</sub> = 0.0476 wR <sub>2</sub> = 0.0712

CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 93.12 (CH), 164.67 (CH<sub>3</sub>-C(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 191.03 (CH<sub>3</sub>-CO).

Масс-спектр (70 эВ, m/z (I%)): (<sup>195</sup>Pt) 409(54) [M]<sup>+</sup>, 365(24) [M-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 296(13) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(CH<sub>3</sub>COH)]<sup>+</sup>, 240(100) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt]<sup>+</sup>.

РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (графитовый монохроматор, MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å) при T = 150 К для II и при 296 К для I. Интенсив-

ности отражений измерены методом φ-сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [23]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [24]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Детали экспериментов и уточнения структур I и II приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

**Таблица 2.** Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град) для координационного узла [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O)] (II)

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Pt(1)–C(11)	2.035(6)	Pt(2)–C(21)	2.048(6)
Pt(1)–C(12)	2.025(5)	Pt(2)–C(22)	2.025(5)
Pt(1)–C(13)	2.048(6)	Pt(2)–C(23)	2.024(6)
Pt(1)–O(1)	2.128(4)	Pt(2)–O(2)	2.124(4)
Pt(1)–N(11)	2.105(4)	Pt(2)–N(21)	2.104(5)
Pt(1)–N(12)	2.230(5)	Pt(2)–N(22)	2.256(4)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(12)Pt(1)C(13)	86.6(3)	C(23)Pt(2)C(22)	87.1(3)
C(12)Pt(1)N(11)	98.1(2)	C(22)Pt(2)C(21)	87.3(3)
C(13)Pt(1)N(11)	174.1(2)	C(22)Pt(2)N(21)	96.6(2)
N(11)Pt(1)O(1)	87.94(16)	C(21)Pt(2)O(2)	89.3(2)
C(11)Pt(1)N(12)	92.2(2)	C(23)Pt(2)N(22)	92.4(2)
N(11)Pt(1)N(12)	75.18(17)	C(21)Pt(2)N(22)	100.2(2)
C(12)Pt(1)C(11)	86.7(3)	O(2)Pt(2)N(22)	93.43(16)
C(11)Pt(1)C(13)	88.6(3)	C(23)Pt(2)C(21)	88.4(3)
C(11)Pt(1)N(11)	95.1(2)	C(23)Pt(2)N(21)	94.9(2)
C(12)Pt(1)O(1)	87.5(2)	C(22)Pt(2)O(2)	87.3(2)
C(13)Pt(1)O(1)	88.9(2)	N(21)Pt(2)O(2)	87.72(16)
O(1)Pt(1)N(12)	93.72(16)	N(21)Pt(2)N(22)	76.01(18)

Кристаллографические данные для I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 22330007 и 22330008 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif).

Квантово-химические расчеты выполняли в программном комплексе ADF2022 [25], с использованием подхода DFT, сочетающего функционал Пердюю–Берка–Эрнзергофа (PBE) [26] и полноэлектронный трижды расщепленный набор базисных функций слэйтеровского типа с дополнительным набором поляризационных функций (TZP/ADF). Скалярные релятивистские эффекты учтены на уровне нулевого порядка регулярного приближения (ZORA) [27]. Для каждого соединения рассчитывали энергию связи Pt–лиганд как разность энергий образования (с поправкой на энергии нулевых колебаний) оптимизированной структуры соединения и суммы энергий образования лигандов и соединений без лигандов (с учетом заряда). Во всех оптимизированных структурах отсутствуют мнимые частоты.

Термогравиметрический (ТГ) анализ II проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Масса навески составляла  $10 \pm 2$  мг. Эксперименты проводили в атмосфере He (30.0 мл/мин, тигель  $Al_2O_3$ ,  $10^\circ C/мин$ ).

Эксперименты по осаждению Pt-пленок из комплекса II на Si(100) пластины  $1 \times 1$  см<sup>2</sup> проводили в MOCVD-реакторе проточного типа с холодными стенками. Процесс проводили при фиксированных параметрах: в окислительной атмосфере ( $\nu(O_2) = 1$  л ч<sup>-1</sup>), при потоке газа-носителя аргона  $\nu(Ar) = 2$  л ч<sup>-1</sup>, давлении в реакторе 1 Торр и температуре источника  $90^\circ C$ , в течение 60 мин. Температуру осаждения пленок варьировали 280, 310 и  $330^\circ C$ , получая образцы Pt-1, Pt-2 и Pt-3 соответственно.

Фазовый состав образцов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK_\alpha$ -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон  $5^\circ - 65^\circ 2\theta$ , шаг  $0.03^\circ 2\theta$ , накопление 5 с в точке). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уравнению Шеррера [28]. Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL-ISM 6700 F, снабженном ЭДС-анализатором EX-2300BU для оценки элементного состава пленок. Состав образцов исследовали с области поверхности  $500 \times 400$  мкм<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе исходного реагента были выделены кристаллы, относящиеся к фазе  $[(CH_3)_3PtI]_4$

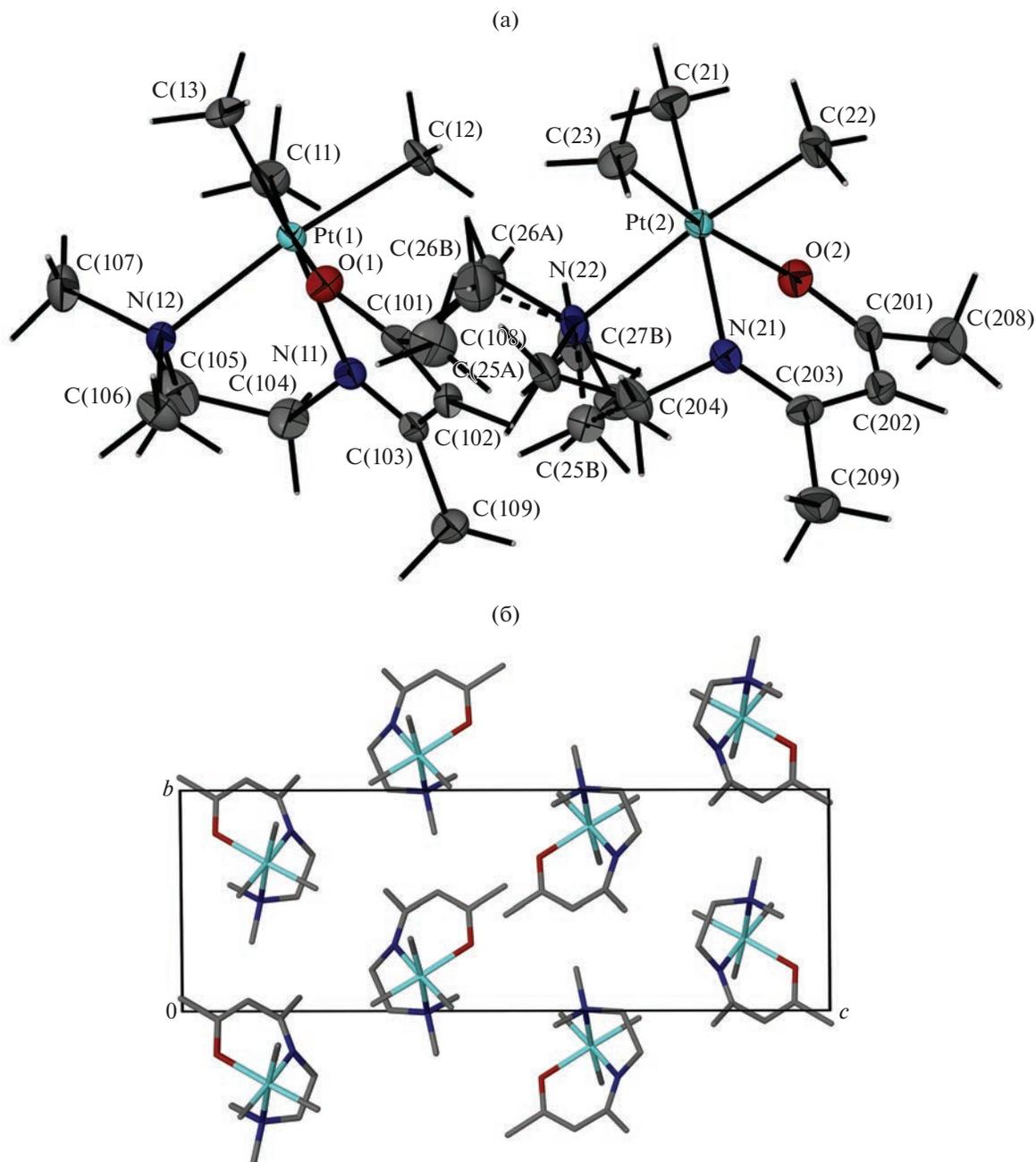
(I). В [29] для  $[(CH_3)_3PtI]_4$  (I) были представлены только параметры решетки  $a = 17.77(5)$ ,  $b = 18.99$ ,  $c = 19.39(5)$  Å,  $\beta = 115.4(5)^\circ$ ,  $P2_1/a$ ,  $Z = 32$ , определены координаты атомов Pt и I (иода), тогда как координаты легких атомов C и H не были определены. Поэтому в нашей работе, для  $[(CH_3)_3PtI]_4$  проведено полное определение всех структурных параметров.

В структуре  $[(CH_3)_3Pt(C_9H_{17}N_2O)]$  (II) присутствуют две кристаллографически независимые молекулы с похожим строением. В одной из молекул наблюдается ориентационное разупорядочение группы  $-N(CH_3)_2$ . Координационная сфера вокруг атомов платины представляет собой искаженные октаэдры, в вершинах которых расположены три атома углерода от  $CH_3$ -лигандов, атом кислорода и два атома азота от иминокетоната (рис. 1а). Внутри шестичленных металлоциклов молекул I расстояния Pt–N короче расстояний Pt–O. Наиболее длинными являются расстояния Pt– $N(CH_3)_2$  (табл. 2). Значения углов CPtC близки и не превышают  $90^\circ$ . В пятичленных металлоциклах II углы NPtN (значения  $75.18(17)^\circ - 76.01(18)^\circ$ ) имеют наибольшее отклонение от  $90^\circ$ .

При сравнении с близкими по строению комплексами типа  $[(CH_3)_3Pt(L)Py]$  (табл. 3) выявлено, что изменение координационного узла PtC(3)O(2)N на PtC(3)ON(2) в большей степени влияет на длины связей Pt–O и Pt–N, но не на длины Pt–C. Усредненное расстояние Pt–O в структуре II более короткое по сравнению с усредненным расстоянием Pt–O для  $[(CH_3)_3Pt(Asc)Py]$  (III), что может указывать на повышение прочности связывания платины с лигандом (табл. 3). В упаковке можно выделить изогнутые псевдослои с гексагональным расположением молекул (рис. 1б) с кратчайшими расстояниями между атомами платины соседних молекул 6.802 Å. Между молекулами наблюдаются только ван-дер-ваальсовы контакты. Отметим, что в структурах  $[(CH_3)_3Pt(R^1COHCOR^2)Py]$  молекулы упаковываются в слои или цепочки [17, 19, 20], а в случае III ( $R^1 = R^2 = CH_3$ ) [30] в димеры, построенные на водородных связях.

По результатам расчетов электронная плотность высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) в обоих комплексах локализована в основном на шестичленном металлоцикле (рис. 2а, 2в). Для низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) плотность локализована по-разному: в случае II она практически полностью находится на иминокетонатном лиганде, а в случае III – на пиридине (рис. 2б, 2г).

Для оценки пригодности комплекса II для MOCVD его поведение в конденсированной и газовой фазах изучено методами термогравиметрии и масс-спектрометрии. ТГ-кривая для II (рис. 3а, линия 2) записана в аналогичных условиях, что и



**Рис. 1.** Независимая часть кристаллической ячейки II с нумерацией атомов в эллипсоидном представлении (вероятность 50%) (а) и упаковка вдоль *a* (б).

ТГ-кривые его ближайших аналогов — комплексов III (рис. 3а, линия 1) и  $[\text{Pt}(\text{Acac})_2]$  (рис. 3а, линия 3). Сравнительный анализ кривых потери массы указывает, что все комплексы при нагревании имеют одну ступень потери массы, но переходят в газовую фазу с остатком 20% для III, 10 и 11% для II и  $[\text{Pt}(\text{Acac})_2]$  соответственно. Процесс сублимации для всех комплексов реализуется без значительной потери массы, таким образом, разложение комплексов в условиях ТГ-эксперимен-

тов происходит, предположительно, после их плавления. На кривой ДТА исследуемого комплекса II (рис. 3б) наблюдается один эндоэффект при  $106^\circ\text{C}$ , соответствующий его плавлению. Отсутствие направленных межмолекулярных контактов в структуре II обуславливает его более низкую температуру плавления ( $T_{\text{пл}} = 106^\circ\text{C}$ , ДТА) относительно его ближайшего аналога III ( $T_{\text{пл}} = 114^\circ\text{C}$ , ДСК [14]), но не сопровождается повышением его летучести. Качественная оценка летучести (по

**Таблица 3.** Сравнение основных хелатных расстояний (Å) в ряду комплексов триметилплатины

Комплекс	L = R <sup>1</sup> COHCOR <sup>2</sup>		Pt–C, Å	Pt–O, Å	Pt–N(Py), Å	Литература
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Pt(L)Py]	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2.030(5)	2.160(8)	2.181(1)	[17]
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2.030(9)	2.155(2)	2.184(1)	
	CF <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Bu	2.029(9)	2.149(1)	2.179(1)	[19]
	CF <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	2.028(8)	2.147(3)	2.170(3)	
	<sup>t</sup> Bu	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	2.021(8)	2.123(1)	2.159(4)	
	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	2.031	2.134	2.166	[30]
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2.036(5)	2.136(9)	2.172(1)	
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2.031(8)	2.152(8)	2.173(1)	[20]
	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	2.030(8)	2.143(3)	2.162(3)	
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Pt(C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O)] (I)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2.033(10)	2.104(2)	Pt–N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Å 2.242(5)	Настоящая работа

данным ТГ в точках T 50% потери массы) указывает на то, что III является наиболее летучим по сравнению с II, и оба комплекса более летучи, чем [Pt(Асас)<sub>2</sub>].

Анализ масс-спектра комплекса II показал, что в газовой фазе он является мономером. В спектре комплекса ионом с наибольшей массой является [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>. Фрагментация II протекает через разрыв связи Pt–N(Me)<sub>2</sub> (Pt–N(Py) для III по данным [15]) с последующим разложением иминокетонатного лиганда и выделением наиболее устойчивого металлсодержащего иона [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt]<sup>+</sup>. По данным DFT-расчетов (табл. 4) энергия ионизации (отрыв электрона от II) оценена как 451 кДж/моль. Отметим, что ионизация комплекса III более затратна (~510 кДж/моль), тогда как разрыва связи Pt–Py существенно ниже 73.9 кДж/моль (табл. 4). Таким образом, проводимые расчеты находятся в согласии с наблюдаемыми

данными в [17], объясняя отсутствие пика молекулярного иона в масс-спектре комплекса III.

С привлечением DFT-метода был проведен расчет энергии отрыва N,N,O-иминокетоната от I (табл. 4), так как предполагалось, что данный путь является одним из наиболее вероятных, учитывая присутствие в спектре иона [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt]<sup>+</sup>. Для сравнения также были рассчитаны энергии отрыва лигандов Асас и Py от III (табл. 4). Сопоставление данных DFT-расчетов показало, что для молекул комплексов III и II в газовой фазе отрыв лигандов Py и Асас<sup>-</sup> или C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sup>-</sup> сопряжен со значительными энергетическими затратами. Величина энергии, необходимой для отрыва лиганда C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sup>-</sup> от I незначительно выше в сравнении с величиной энергии одновременного отрыва двух лигандов (Py и Асас) от III (табл. 4). Поскольку в масс-спектре комплекса III наиболее интенсивным является ион [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(Асас)]<sup>+</sup>

**Таблица 4.** Рассчитанные величины энергии ионизации и отрыва фрагментов от комплексов [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O)] (II) и [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(Асас)Py] (III)

Комплекс	Энергия ионизации, кДж/моль	Фрагмент после отрыва лиганда	Энергия отрыва фрагмента, кДж/моль
II	451	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Pt] <sup>+</sup>	754.3
III	510		[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Pt(Асас)]

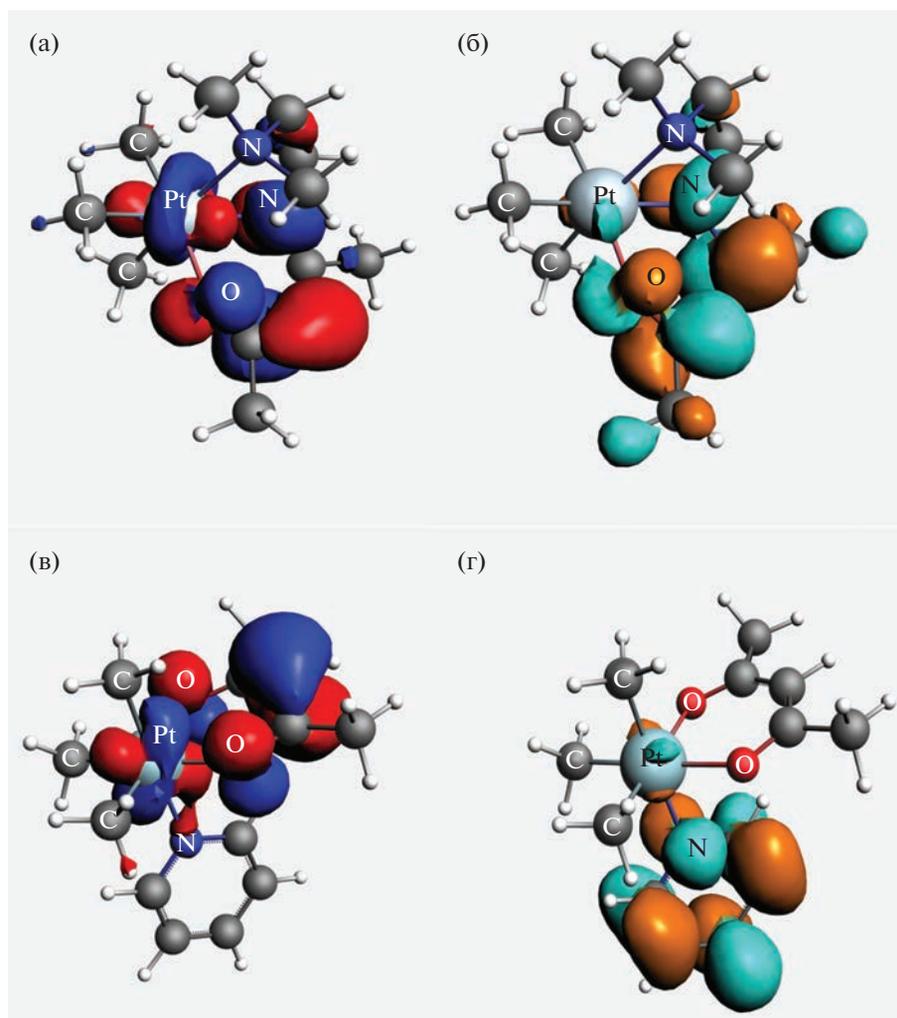


Рис. 2. Визуализация ВЗМО и НСМО для комплексов  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$  II (а, б) и III (в, г).

[17], можно ожидать, что отрыв лигандов Py и Acac от молекулы III происходит последовательно, и в этом случае он является менее энергетически затратным. Для комплекса II отрыв иминокетонного лиганда целиком в газовой фазе, предположительно, не происходит, наиболее вероятна реакция внутримолекулярного разложения лиганда с образованием фрагмента  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]^+$ . Таким образом, учитывая более прочное связывание Pt с иминокетонатным лигандом нежели с бета-дикетонатным аналогом (данные РСА) и тот факт, что отщепление иминокетонатного лиганда более затратно, чем одновременное отщепление бета-дикетонатного лиганда и пиридина, можно предположить, что пары комплекса II в вакууме более стабильны в сравнении с парами III.

Комплекс II впервые был протестирован МОСVD-методом для получения пленок в атмосфере кислорода в интервале температур 280–330°C, выбранном на основании работ по осаждению Pt-

содержащих пленок из III,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Hfac})\text{Py}]$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$ ) [15, 20]. Данные РФА подтверждают образование Pt-пленок во всем интервале температур (рис. 4). Примечательно, что все формируемые пленки (образцы Pt-1, Pt-2, Pt-3) имеют выраженную (111)-текстуру. Хотя рост ГЦК-металлов в направлении (111) является предпочтительным [31], ранее Pt-пленки с выраженной текстурой были получены из III лишь в атмосфере водорода [15]. В окислительной атмосфере из обоих комплексов  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Acac})\text{Py}]$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Hfac})\text{Py}]$  получены Pt-пленки без выраженной ориентации [15, 20]. В [32] сообщается о получении (111)t-пленок на Si-пластине, но при использовании прекурсора  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Cp}^{\text{Me}})]$  и при более высоких температурах осаждения 350°C. Практически все образцы имеют узкие (111)-рефлексы, что позволяет лишь грубо оценить их ОКР как  $> 100$  нм. По данным ЭДС, в образцах присутствует Pt с содержанием 85–88 ат. %, а также С (содержание 9–

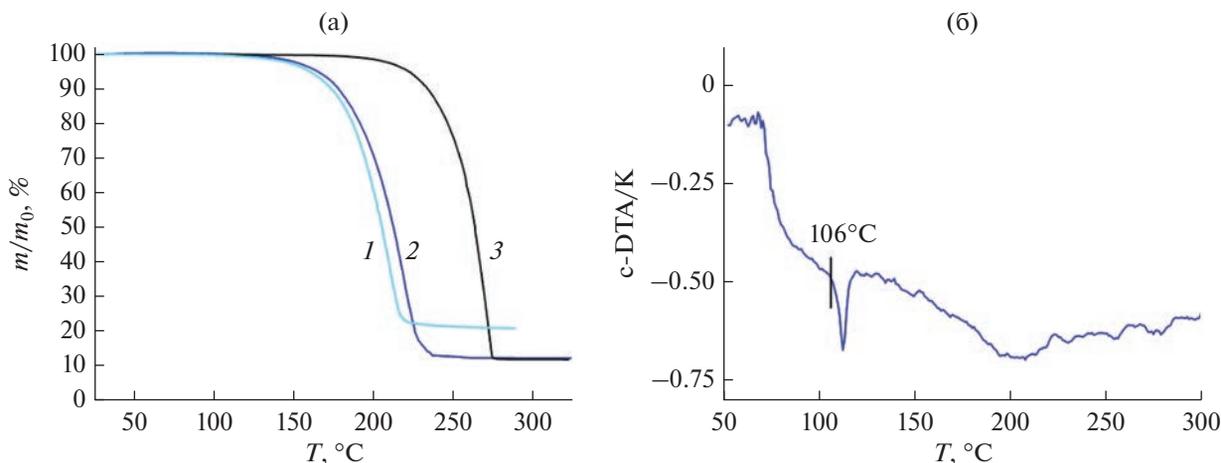


Рис. 3. ТГ-кривые комплекса II (линия 2) в сравнении с его аналогами III (линия 1) и [Pt(Асас)<sub>2</sub>] (линия 3) (а), ДТА-кривая комплекса II (б).

II ат. %) и O (содержание 3–4 ат. %). По данным СЭМ, поверхность образца Pt-1 гладкая и образована частицами с размерами ~100 нм (рис. 5а). Повышение температуры осаждения приводит к слиянию частиц (рис. 5б, образец Pt-2) или появлению кластеров из частиц (рис. 5в, образец Pt-3). Исследование поперечного сечения образцов указывает на рост их толщин от 80 до 170 нм с повышением температуры осаждения от 280 до 330°C соответственно. Образцы имеют столбчатую структуру (рис. 5г–5е), типичную для Pt-пленок, полученных методом MOCVD.

В заключение отметим, что молекулы комплексов в кристаллах [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O)] (II) имеют псевдослоистую упаковку, между молекулами наблюдаются только ван-дер-ваальсовы контакты. Уточнена кристаллическая структура [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtI]<sub>4</sub>. Сравнительный анализ термических свойств II и его аналогов показал, что изменение ко-

ординационного узла с PtC<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(Асас)]Py на PtC<sub>3</sub>ON<sub>2</sub> [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O)] повышает термостабильность II в конденсированном состоянии, но не летучесть. С привлечением квантово-химических расчетов и масс-спектрометрических данных предложен вероятный путь фрагментации II с образованием наиболее устойчивого фрагмента [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt]<sup>+</sup>. Методом MOCVD с использованием II в качестве прекурсора в окислительной атмосфере в интервале температур 280–330°C получены Pt-пленки с выраженной (111)-текстурой на Si(100)-подложках.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е.С. Викулову, И.В. Мирзаеву и Д.А. Пирязева.

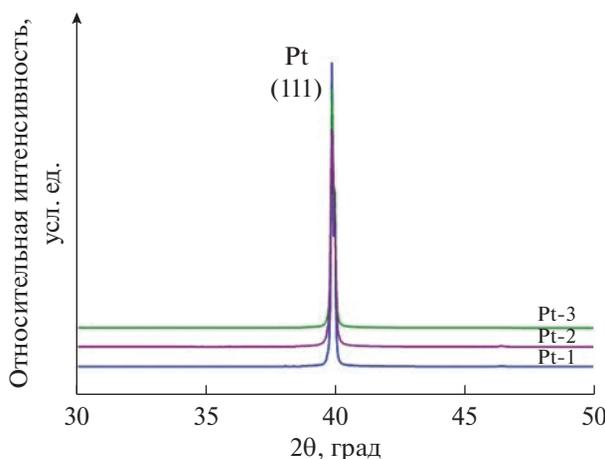
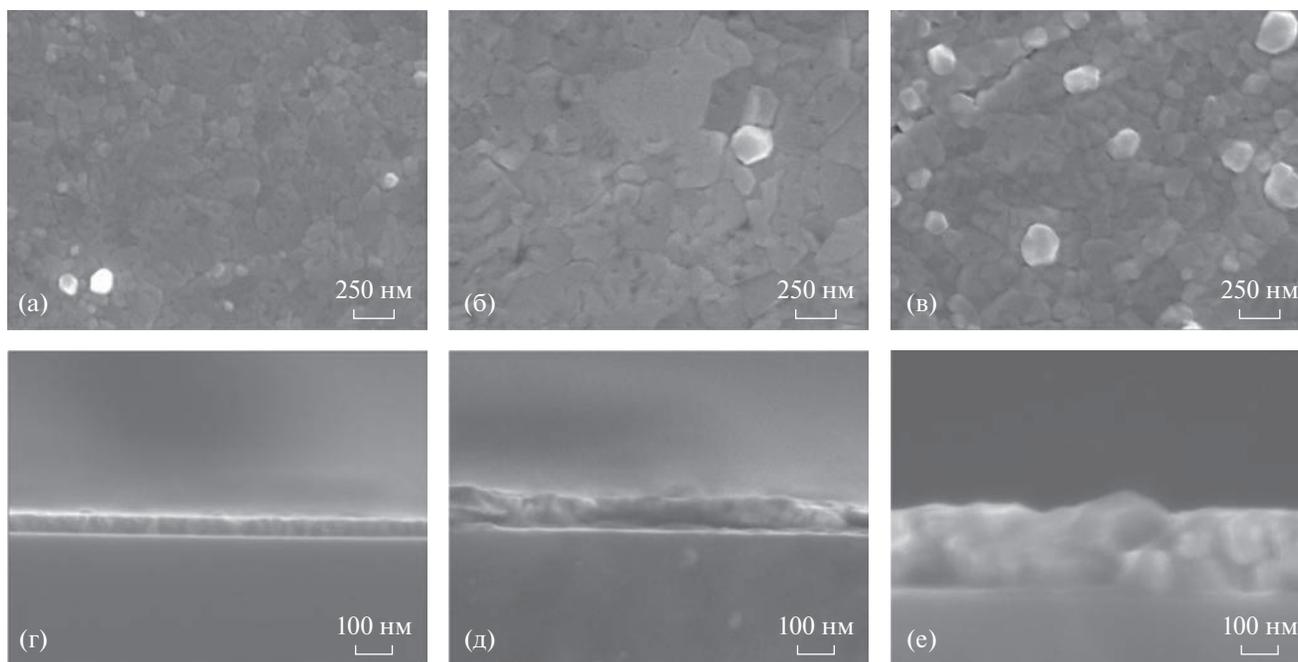


Рис. 4. Дифрактограммы пленочных образцов, полученных из II.



**Рис. 5.** СЭМ-изображения поверхности пленок Pt-1 (а), Pt-2 (б), Pt-3 (в) и поперечного сечения Pt-1 (г), Pt-2 (д), Pt-3 (е).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8 и 121031700314-5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liang L.C., Liao S.M., Zou X.R.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 20. P. 15118. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02494>
2. *Skabitsky I.V., Romadina E.I., Sakharov S.G. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 896. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.05.008>
3. *Lien C., Sun H., Qin X. et al.* // *Surf. Sci.* 2018. V. 677. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.07.002>
4. *Thurier C., Doppelt P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 1–2. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.04.005>
5. *Komiya S., Ezumi S., Komine N. et al.* // *Organometallics.* 2009. V. 28. № 13. P. 3608. <https://doi.org/10.1021/om900319a>
6. *Pichaandi K.R., Kaban L., Amini H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 4. P. 2145. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02801>
7. *Ghosh B.N., Lentz D., Schlecht S. et al.* // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 3536. <https://doi.org/10.1039/C4NJ02426E>
8. *Ghosh B.N., Hausmann H., Schlecht S. et al.* // *ZAAC.* 2013. V. 639. № 12–13. P. 2202. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300277>
9. *Ghosh B.N., Schlecht S., Bauzá A.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 3498. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00337D>
10. *Lindner R., Wagner C., Steinborn D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 25. P. 8861. <https://doi.org/10.1021/ja901264t>
11. *Lanci M.P., Remy M.S., Lao D.B. et al.* // *Organometallics.* 2011. V. 30. № 14. P. 370. <https://doi.org/10.1021/om200508k>
12. *Baker L., Cavanagh A.S., Seghete D. et al.* // *ACS Nano.* 2013. V. 7. № 7. P. 6337. <https://doi.org/10.1021/nn402385f>
13. *Aaltonen T., Rahtu A., Ritala M.* // *Electrochem. Solid-state Lett.* 2003. V. 6. № 9. P. 130. <https://doi.org/10.1149/1.1595312>
14. *Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al.* // *Coatings.* 2021. V. 11. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.3390/coatings11010078>
15. *Dorovskikh S.I., Zharkova G.I., Turgambaeva A.E. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 31. № 7. e3654. <https://doi.org/10.1002/aoc.3654>
16. *Zharkova G.I., Baidina I., Turgambaeva A. et al.* // *Polyhedron* 2012. V. 40. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.03.045>
17. *Zharkova G.I., Baidina I.A., Igumenov I.K. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. V. 37. P. 680. <https://doi.org/10.1134/S1070328411080136>
18. *Mohlala L.M., Jen T.-C., Olubambi P.A.* // *Procedia Manuf.* 2019. V. 35. P. 1250. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.083>
19. *Dorovskikh S.I., Krisyuk V.V., Mirzaeva I.V. et al.* // *Polyhedron.* 2020. V. 182. P. 114475. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114475>

20. *Dorovskikh S.I., Klyamer D.D., Mirzaeva I.V. et al.* // J. Fluor. Chem. 2021. V. 249. P. 109843.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109843>
21. *Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al.* // J. Organomet. 2010. V. 29. P. 2176.  
<https://doi.org/10.1021/om100106e>
22. *Baldwin J.C., Kaska W.C.* // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 8. P. 2020.  
<https://doi.org/10.1021/ic50150a063>
23. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
24. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
25. ADF 2022. SCM. Theoretical Chemistry. Amsterdam (The Netherlands): Vrije Universiteit, 2022.  
<http://www.scm.com>
26. *Lenthe E. van, Ehlers A., Baerends E.J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 18. P. 8943.  
<https://doi.org/10.1063/1.478813>
27. *Pye C.C., Ziegler T.* // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 101. № 6. P. 396.  
<https://doi.org/10.1007/s002140050457>
28. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 9. P. 301.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
29. *Donnay G., Coleman L.B., Krueghoff N.G. et al.* // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 157.
30. *Zharkova G.I., Baidina I.A., Naumov D.Y. et al.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 4. P. 550.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476611030152>
31. *Paul H.* // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 1029.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201000078>
32. *Goswami J., Wang C.-G., Cao W., Dey S.K.* // Chem. Vap. Depos. 2003. V. 9. № 4. P. 213.  
<https://doi.org/10.1002/cvde.20030624033>