

## Новые координационные соединения калия

*Цымбаренко Дмитрий Михайлович*

*студент*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru*

Для разработки CVD-процесса получения тонких пленок сегнетоэлектрических материалов, применяемых в микроэлектронике, остро стоит проблема синтеза летучих металлоорганических соединений щелочных металлов (прекурсоров), сведения о которых в литературе крайне скудны. Обычно летучие соединения металлов получают при комплексообразовании катионов с  $\beta$ -дикетонами, что позволяет получить координационно-насыщенные соединения с молекулярными кристаллическими структурами и слабыми межмолекулярными взаимодействиями, вследствие чего их летучесть в вакууме достаточно высока. Применение этого подхода к крупным катионам с небольшими зарядами ( $R_3E^{3+}$ ,  $Щ_3E^{2+}$ ) привело в последние годы к успешному решению данной проблемы, однако потребовалось введение дополнительных нейтральных лигандов (орто-фенантролина, 2,2'-бипиридила, полиглимов) для насыщения координационной сферы.

В нашей работе предпринята попытка распространить указанный подход на щелочные металлы (в частности на калий), т. е. синтезировать гипотетически предсказанные соединения  $K(\beta\text{-dik})(o\text{-phen})_n$ , где  $n = 1, 2, 3$ ,  $\beta\text{-dik} = \text{acac}^-, \text{thd}^-$ . Однако однозарядные катионы щелочных металлов – очень слабые комплексообразователи, поэтому целью нашей работы является экспериментальная проверка существования предсказанных соединений.

С помощью аппарата квантовой химии проведены расчеты равновесной геометрии  $K(\text{acac})(\text{phen})$  и  $K(\text{thd})(\text{phen})$ , а так же рассчитаны энергии присоединения фенантролинового лиганда к  $K(\text{acac})$  и  $K(\text{thd})$ . Результаты расчетов свидетельствуют о принципиальной возможности образования комплексов  $K(\beta\text{-dik})(\text{phen})_n$ , однако энергии присоединения фенантролина малы ( $\approx 18$  ккал на моль phen), что позволяет ожидать конкуренции между процессами присоединения фенантролина и сольватации/гидратации соединений, а также проявлением  $\beta$ -дикетонатными лигандами мостиковых функций, что может приводить к олигомеризации.

Для экспериментальной проверки сделанных выводов проведены синтезы комплексов состава  $K(\text{acac})$ ,  $K(\text{acac})(\text{phen})$  и  $K(\text{thd})$ ,  $K(\text{thd})(\text{phen})$ ,  $K(\text{thd})(\text{phen})_2$ . В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют характеристические для  $\beta$ -дикетонатов полосы поглощения, а в спектрах разнолигандных комплексов – также характеристические полосы фенантролина, что доказывает существование гипотетических комплексов  $K(\beta\text{-dik})(\text{phen})_n$ .

Методом РСА определены структуры выращенных кристаллов. Показано, что в координационную сферу калия вошли желаемые лиганды, а так же молекулы воды – полученные вещества имеют формулы  $K_2(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $K_2(\text{acac})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})$ . Кристаллическая структура, вопреки ожиданиям, является не молекулярной, а полимерной (ленточной), вследствие мостиковых функций  $\beta$ -дикетонатных лигандов и системы водородных связей. Введение объемных фенантролиновых лигандов привело уменьшению межленточных взаимодействий, однако для реализации молекулярной структуры кристалла необходимо введение дополнительных лигандов o-phen. Какие же комплексные частицы реально существуют в растворе? Для ответа на этот вопрос реакционные смеси, содержащие трет-бутилат калия, фенантролин и  $\beta$ -дикетон (ацетилацетон или дипивалоилметан) были подвергнуты исследованию методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией. В масс-спектрах обнаружены ионы  $K(\text{phen})^+$ ,  $K(\text{phen})_2^+$ ,  $(K,Na)(\text{acac})(\text{phen})^+$ ,  $(K,Na)(\text{thd})(\text{phen})^+$ ,  $(K,Na)(\text{thd})(\text{phen})_2^+$ ,  $(K,Na)(\text{thd})(\text{phen})_3^+$ , свидетельствующие о существовании в растворе комплексов состава  $K(\text{thd})(\text{phen})$ ,  $K(\text{thd})(\text{phen})_2$ ,  $K(\text{thd})(\text{phen})_3$  и  $K(\text{acac})(\text{phen})$ . Таким образом, получено прямое экспериментальное свидетельство существования в растворе интересующих нас молекул  $K(\beta\text{-dik})(\text{phen})_n$ , которые мы не умеем пока выделить из раствора в виде молекулярных кристаллов.

Данная работы была поддержана грантами РФФИ 04-03-32670 и 07-03-01136.