

УДК 542.973: 542.92: 546.289

М.Н.Дорошенко, Л.И.Железнова, В.В.Трачевский, Е.А.Мазуренко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИГИДРОКСО-БИС-1,1,1,5,5,5-ГЕКСАФТОР-2,4-ПЕНТАНДИОНАТА ГЕРМАНИЯ (IV) — ПРЕКУРСОРА НАНОСТРУКТУР

Проведены синтез и диагностика дигидроксо-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионата германия (IV) — прекурсора наноструктур. С помощью элементного анализа показано, что в составе соединения молярное соотношение Ge(IV) : лиганд = 1:2. На основании совокупности данных, полученных методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и масс-спектрометрии, определены строение комплекса (германий во внутренней координационной сфере представлен фрагментом $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, хелатирующим β -дикетонны через два атома кислорода) и его термические характеристики (температура сублимации 90—110 °С, температура разложения 140 °С и выше), делающие $\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa})_2$ перспективным для использования в качестве прекурсора синтеза германийсодержащих наноструктур.

ВВЕДЕНИЕ. Германий, как и кремний, традиционно является базовым материалом для современной микроэлектроники. При переходе от микро- к наноразмерам изменяются фундаментальные свойства германия (ширина запрещенной зоны, проводимость и т.д.), что, в свою очередь, может привести к созданию новых функциональных материалов на его основе. Результаты теоретического моделирования германийсодержащих наноструктур, а в последнее время и первые работы по их синтезу, подтвердили высказываемые предположения [1–6]. Германиевые наноструктуры (ГНС), а именно нанотрубки и нанопроволоки, могут служить компонентами наноэлектроники (например, как наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства), адсорбентами, катализаторами и т.д.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и его разновидности являются наиболее распространенными методами синтеза неорганических наноструктур элементов IVA группы. Одна из главных проблем CVD-процесса — корректный выбор прекурсора с соответствующими термическими характеристиками. Известными соединениями германия(IV), которые могут выступать в роли прекурсоров, являются герман и его гомологи, а также галогениды германия [2–5]. Главные недостатки германа — его токсичность и неустойчивость на воздухе, а галогениды германия(IV) обладают повышенной температурой разложения (~750 °С). Поэтому актуальной является задача поиска легколетучих соединений германия(IV) с пониженными значе-

ниями температур сублимации и разложения, удовлетворяющих требованиям прекурсоров для CVD-синтеза ГНС.

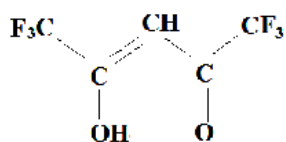
Наиболее приемлемыми соединениями для получения ГНС могут быть комплексы германия с β -дикетонами, поскольку β -дикетонаты металлов обладают способностью переходить в газовую фазу при низких температурах (~120—150 °С), имеют достаточно широкий температурный интервал устойчивого существования в газовой фазе (30–100 °С) с последующим разложением и образованием химически активных ион-радикалов, дальнейший термолит которых (150—550 °С) приводит к образованию твердой фазы в виде металла или его соединений (оксиды, оксикарбиды, карбиды, нитриды и т.д.).

В то же время практически нет работ, посвященных синтезу и диагностике β -дикетонатов германия(IV). Известен синтез галогенсодержащих производных Ge(IV) с ацетитилацетоном и бензоилацетоном [7–9].

Нами впервые синтезированы и исследованы β -дикетонаты Ge(IV) на основе фторпроизводного ацетилацетона (Наа) — гексафторацетилацетона (Нhfa). Предпосылкой к этому является тот факт, что при фторировании Наа происходит частичное или полное замещение атомов водорода на атомы фтора. Последние, обладая повышенной электроотрицательностью, обуславливают смещение электронной плотности в лиганде, и, как результат, ослабляют связи кислород—германий, что, в свою очередь, вызывает снижение температуры разложения комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез гексафторацетилацетоната германия(IV) проведен экстракционным методом. Этот способ получил широкое распространение в лабораторной практике, особенно при использовании β -дикетонатов как аналитических реагентов [10]. Обычно, согласно этому методу, из водного раствора соли или оксида металла, при определенном значении pH, экстрагируют интересующий ион металла раствором β -дикетона в органическом растворителе (или чисто в β -дикетоне). Образовавшийся β -дикетонат металла, не растворимый в воде, переходит в органическую фазу, из которой его выделяют после отгонки растворителя. Синтезированный комплекс в дальнейшем очищают перекристаллизацией или фракционной сублимацией.

Для получения комплекса Ge(IV) с Nhfa использовали диоксид германия (GeO_2), х.ч. и 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандион (гексафторацетилацетон), ос.ч. (енольная форма):



Синтез комплекса осуществляли по следующей методике. К 300 мл водного раствора, содержащего 0.02 моль (2.092 г) GeO_2 , добавляли 100 мл раствора хлороформа, содержащего 0.04 моль Nhfa (8.24 г), и проводили экстракцию иона Ge при pH 2. Образовавшийся β -дикетонат германия(IV) ($\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa})_2$) переходил в органическую фазу (хлороформ), из которой его выделяли после отгонки растворителя упариванием при нормальных условиях. Выход продуктов реакции составил 15 % от теоретически рассчитанного. Содержание германия в синтезированном комплексе определяли масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) анализатора Element-2 (Германия). В качестве внутреннего стандарта использовали индий (^{115}In).

Спектры ЯМР ^{13}C со спиновой развязкой от протонов записаны на спектрометре AVANCE 400 на частоте 100.6 МГц в режиме накопления при температуре 295 К. Хлороформный раствор реагента и водный раствор комплекса помещали в ампулу с внешним диаметром 5 мм. Значения

химических сдвигов (δ , м.д.) определены относительно сигнала тетраметилсилана.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Nicolet Nexus 670 FTIR в диапазоне 4000—400 cm^{-1} в таблетках с KBr (безводный). Содержание образцов в смесях составляло 0.1 % мас. (около 1 мг).

С помощью комплекса приборов — дериватографа NETZSCH STA 409 и квадрупольного масс-спектрометра QMS403/4 (Balzers), проводили одновременно термический и не количественный масс-спектроскопический анализ комплексов, регистрируя увеличение парциального давления газообразных продуктов сгорания. При этом одновременно регистрировали кривые ТГ, ДТГ и ДТА, а также масс-спектры продуктов разложения комплексов. Образцы ~100 мг в смеси с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (безводный) нагревали в атмосфере воздуха (расход воздуха 75 мл/мин) в температурном диапазоне 20—530 $^\circ\text{C}$ (скорость нагрева 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$) с последующим анализом полученных газообразных продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходя из результатов элементного анализа установлено, что при взаимодействии диоксида германия с 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионом образуется комплекс с мольным соотношением Ge(IV) : Nhfa = 1:2, который отвечает формуле $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{F}_{12}\text{Ge}$ (Ge, %: найдено — 10.80; рассчитано — 13.94).

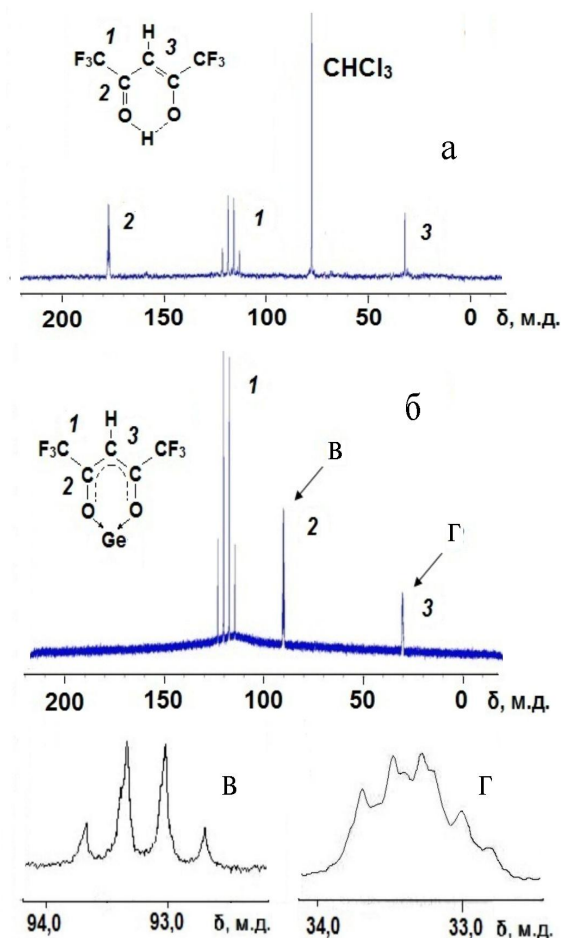
В спектре ЯМР ^{13}C лиганда наблюдаются три сигнала, соответствующие группам CF_3 , C—O, CH в составе молекулы с внутримолекулярной водородной связью (рисунок, табл. 1).

Из спектра ЯМР ^{13}C комплекса следует, что взаимодействие в системе Ge(IV)—Nhfa— H_2O сопровождается замещением лабильных атомов водорода в молекуле реагента и формировани-

Т а б л и ц а 1
Параметры ЯМР ^{13}C хелатного комплекса Ge(IV) с Nhfa

Группа	Химический сдвиг, δ , м.д.		J^* , Гц	
	Nhfa	Комплекс	Nhfa	Комплекс
CF_3	114.5	121.9	281.77	287.09
C—O	177.1	93.20; 93.23	38.30	32.80; 32.78
CH	31.8	33.3; 33.4	—	19.18; 19.62

* J — Константа спин-спинового взаимодействия (ССВ).



Спектры ЯМР ¹³C системы Ge(IV)—HL—solv: а — HL в CHCl₃; б — Ge(IV) в D₂O; в, г — фрагменты 2, 3 спектра ЯМР ¹³C Ge(IV) в D₂O соответственно

ем германийсодержащего шестичленного хелатного цикла. Как видно, комплексообразование (преобразование молекулы Nhfa в анион и входение его в координационную сферу Ge(IV)) приводит к существенному перераспределению электронной плотности в системе связей лиганда (в сравнении с исходной молекулой, табл. 1).

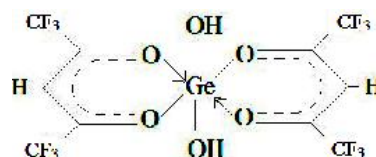
Следует отметить распределение сигналов атомов углерода в составе хелатного цикла, что может указывать на неэквивалентность позиций, занимаемых лигандами в координационной сфере изомерных форм Ge(IV). Можно предположить возможность существования твердого комплекса Ge(IV) с hfa⁻ в виде полимера.

При сравнительном анализе ИК-спектров синтезированных комплексов и исходных веществ получена информация о способе координации

центрального атома с донорными атомами лигандов (табл. 2).

При рассмотрении ИК-спектров обратим внимание на полосы поглощения, соответствующие связям Ge(IV) с атомами кислорода, формирующими координационную сферу. На образование связи Ge(IV) с атомами кислорода лиганда hfa⁻ указывает наличие в ИК-спектрах комплекса полосы поглощения при 625 см⁻¹, которая претерпевает сильный сдвиг в высокочастотную область по сравнению с исходным диоксидом германия (522 см⁻¹). Наличие у чистого Nhfa полосы валентных колебаний связи C=O при 1707 см⁻¹ (кетонная форма) и отсутствие таковых в спектрах комплекса свидетельствует о переходе лиганда в енольную форму и образовании хелатного цикла Ge(IV) с двумя атомами кислорода. Присутствие в ИК-спектре Ge(OH)₂(hfa)₂ полосы поглощения при 875 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям связей Ge—OH, свидетельствует о том, что в комплексе Ge(IV) находится в частично гидролизованной форме. Это подтверждается и наличием в спектрах комплекса полосы ν(OH) 3440 см⁻¹, которая отсутствует в спектрах исходных соединений.

Таким образом, учитывая соотношение Ge : hfa = 1:2 в составе комплекса, а также совокупность спектроскопических данных, структурную формулу для соединения Ge(IV) с hfa⁻ можно представить следующим образом:



Термический анализ комплекса Ge(OH)₂(hfa)₂ показал, что потеря массы образца начинается при температуре 80 °С, связанной с началом сублимации комплекса. При 95 °С на кривой ДТА зафиксировано начало эндотермического эффекта, а потеря массы комплекса составляет приблизительно 20 %. При 105 °С на кривой ДТА наблюдался максимум эндоэффекта. Примерно до 120 °С потеря массы составляла около 96.1 %. Дальнейшее повышение температуры сопровождалось незначительным изменением массы образца (3 %). Таким образом, для комплекса Ge(OH)₂(hfa)₂ оптимальной температурой сублимации является значение в интервале 90—110 °С.

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах GeO_2 , Hhfa и его комплекса с Ge(IV) (область $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{Ge-O})$	$\delta(\text{Ge-OH})$	$\nu_{as}(\text{C-O})$	$\nu_s(\text{C-O}) + \nu_{as}(\text{C-C})$	$\nu_s(\text{C=O})$
GeO_2	—	522	—	—	—	—
Hhfa	—	—	—	1483	1635	1707
$\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$	3440	625	875	1471	1638 сл	—

Т а б л и ц а 3

Данные масс-спектрометрического исследования комплекса $\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$

Δt , °C	m/z , а.е.м.	Фрагмент комплекса
140–235	18	$-\text{H}_2\text{O}$
250–270	29	$-\text{CO}^-$
250–270	44	$-\text{CO}_2$
250–270	78	$-\text{CF}_2\text{CO}^{2-}$

На масс-спектрах в диапазоне температур $140\text{--}270\text{ °C}$ наблюдается серия сигналов, относящихся к продуктам разложения комплекса (табл. 3). Из полученных результатов следует, что процесс деструкции комплекса начинается при температуре 140 °C и проходит не только по пути последовательной фрагментации одного лиганда, но и включает стадии отщепления более низкомолекулярных нечетно-электронных фрагментов, таких как CH_3CO^- , CON^- , OH^- и четно-электронных фрагментов — $\text{CF}_2\text{CO}^{2-}$.

ВЫВОДЫ. Разработана методика синтеза и синтезирован комплекс Ge(IV) с гексафторацетилацетоном. Методами ЯМР-, ИК-спектроскопии установлено, что ион германия в комплексе находится в гидролизованной форме Ge(OH)_2^{2+} и координирует два аниона лиганда hfa^- через атомы кислорода. При этом образуется плоскоквадратный комплекс, в котором лиганды расположены в экваториальной плоскости. Особенностью синтезированного β -дикетонатного комплекса Ge(IV) являются низкие температуры сублимации ($90\text{--}110\text{ °C}$) и разложения (140 °C и выше), что удовлетворяет требованиям, выдвигаемым к прекурсорам CVD-синтеза наноструктур германия.

РЕЗЮМЕ. Проведено синтез і діагностику дигідрокси-*bis*-1,1,1,5,5-гексафтор-2,4-пентандіонату германію(IV) — прекурсора наноструктур. За допомогою елементного аналізу показано, що у складі сполуки мольне співвідношення Ge : ліганд = 1:2. На основі сукупності даних, отриманих методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії, термогравіметрії і мас-спектрометрії, визначено будову комплексу, спосіб координації лігандів, термічні характеристики і встановлено особливості деструкції комплексу, що робить його перспективним для використання в якості прекурсора синтезу германійвмісних наноструктур.

SUMMARY. The synthesis and diagnostics dihydroxy-*bis*-1,1,1,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionate germanium(IV) — the precursor of nanostructures is carried out. Elemental analysis showed that the composition of the compound molar ratio Ge : ligand = 1:2. The data obtained methods of NMR, IR spectroscopy, thermogravimetry and mass spectrometry allowed us to determine the structure of the complex, the mode of coordinating ligands, thermal characteristics and to establish features of destruction of the complex, making it promising for use as a precursor in the synthesis of germanium nanostructures.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. // J. Cryst. Growth. -2005. -**285**, №1–2. -P. 59–65.
2. Heath J.R., Le Goues F.K. // Chem. Phys. Lett. -1993. -**208**, № 3–4. -P. 263–267.
3. Greytak A.B., Lauhon L.J., Gudixsen M.S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2004. -**84**, № 21. - P. 4176–4182.
4. Dailey J.W., Taraci J., Clement T. et al. // J. Appl. Phys. -2004. -**96**, № 12. -P. 7556–7563.
5. Kamins T.I., Li X., Williams R.S. // Nano Lett. -2004. -**4**, № 2. -P. 503–507.
6. Seifert G., Kuhler Th., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. -2001. -**119**, № 12. -P. 653–657.
7. Morgan G.T., Moss N.W. // J. Chem. Soc. -1914. -**105**, № 1. -P. 189–195.
8. Johnson O.H. // Chem. Rev. -1951. -**48**, № 2. -P. 259–297.
9. Осипов О.А., Шелестина В.Л., Шелестин О.Е. / Журн. общ. химии. -1966. -**36**, № 2. -С. 264–269.
10. Nakamoto K., Shobatake K. // Chem. Commun. -1969. -**24**, № 24. -P. 1451–1452.