

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442.3'115.469.6:548.3

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА РУТЕНИЯ(III)

С.В. Сысоев<sup>1,2</sup>, Д.Ю. Наумов<sup>1,3</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1,3</sup>, К.В. Жерикова<sup>1</sup>,  
С.А. Громилов<sup>1,3</sup>, Н.Б. Морозова<sup>1</sup>, Т.М. Кузин<sup>1</sup>, Н.В. Гельфонд<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kuzin@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, Россия<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 мая 2015 г.

Методом РСА определена структура дипивалоилметаната рутения(III) при температуре 150 К. Кристаллографические данные для  $C_{33}H_{57}O_6Ru$ :  $a = 9,6119(11)$ ,  $b = 17,4603(19)$ ,  $c = 21,519(2)$  Å,  $\beta = 95,187(2)^\circ$ , пр. гр.  $C2/c$ ,  $V = 3596,7(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,202$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0642$ . Структура молекулярная, атом металла координирует шесть атомов кислорода трех лигандов  $\beta$ -дикетона. Расстояния Ru—O лежат в интервале 1,99—2,03 Å. Комплексы упакованы по закону искаженной однослойной гексагональной упаковки с расстояниями Ru...Ru внутри слоя 9,84 Å, а между ними 10,93 Å.

DOI: 10.15372/JSC20160431

**Ключевые слова:** рутений, дипивалоилметан, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

$\beta$ -Дикетонаты рутения(III) обладают полным набором физико-химических свойств, необходимых для использования их в качестве предшественников в процессах химического осаждения из газовой фазы с целью получения металлических и оксидных покрытий различного назначения [1—3]. Важнейшими среди них являются летучесть и термическая стабильность при температурах испарения, т.е. термическое поведение соединения, на которое, безусловно, влияет его строение в конденсированной фазе. Так, нами показано, что введение трифторметильных групп в качестве концевых заместителей в лиганд существенно увеличивает летучесть хелатов [4—7].

Настоящая работа посвящена кристаллохимическому исследованию комплекса рутения с  $\beta$ -дикетоном, содержащего *трет*-бутильные концевые заместители в лиганде, — *трис*-дипивалоилметаната рутения(III),  $(Ru(dpm))_3$ .

**Экспериментальная часть.** Синтез  $Ru(dpm)_3$  осуществляли по оригинальной методике, разработанной нами для получения  $\beta$ -дикетонатных производных рутения(III) и подробно описанной в [8]. В качестве исходных соединений использовали гексафторокомплексы рутения ( $[RuF_6]^-$ ) с последующим восстановлением до  $Ru^{3+}$  и взаимодействием аква-комплексов  $Ru^{3+}$  с дипивалоилметаном при нагревании и нейтрализации реакционной смеси щелочью до pH 5—6. Продукт синтеза очищали двукратной сублимацией в вакуумной градиентной печи при  $p = 7$  Па и  $T = 403$ — $408$  К. Выход 65 %. Соединение представляет собой кристаллическое вещество оранжевого цвета, хорошо растворимое в обычных органических растворителях. Найде-

но, %: С 60,9, Н 8,7. Для  $C_{33}H_{57}O_6Ru$  вычислено, %: С 60,9, Н 8,8.  $T_{пл} = 487$  К (по данным дифференциальной сканирующей калориметрии [ 9 ]).

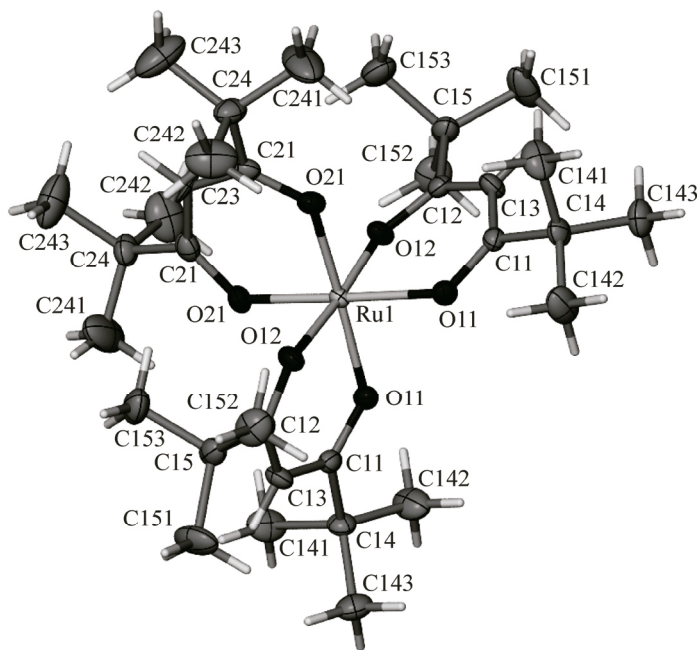
Монокристаллы были выращены медленной сублимацией в вакуумированной ( $p = 4$  Па) стеклянной ампуле при  $T = 418$  К с градиентом температуры не более 10 К.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) при комнатной температуре. Все дифракционные рефлексы проиндексированы по параметрам элементарной ячейки изученного монокристалла, отобранного из общей массы синтезированного продукта.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла  $[Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3]$  размером  $0,25 \times 0,08 \times 0,08$  мм проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, область углов  $\theta$   $1,90$ — $26,37^\circ$ , 10117 экспериментальных и 3633 независимых отражений,  $R_{инт} = 0,021$ ) при  $T = 150(2)$  К. Получены следующие кристаллографические данные:  $a = 9,6119(11)$ ,  $b = 17,4603(19)$ ,  $c = 21,519(2)$  Å,  $\beta = 95,187(2)^\circ$ ,  $V = 3596,7(7)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{выч} = 1,202$  г/см<sup>3</sup>. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически. При окончательном полноматричном уточнении 191 структурного параметра значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0665$ ,  $wR_2 = 0,1602$ , для отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0642$ ,  $wR_2 = 0,1594$ ,  $S$ -фактор по  $F^2$  — 1,294. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 10 ]. Полученные данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC под номером 1059739 и могут быть получены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) соединение  $Ru(dpm)_3$  плавится при температуре  $(487 \pm 1)$  К [ 9 ]. Кроме того, по результатам тензиметрических исследований и ДСК нами показано, что эффекту плавления предшествуют три обратимых эндотермических фазовых превращения [ 9 ]. Исследуемые в данной работе кристаллы  $Ru(dpm)_3$  выращены при температурах ниже всех фазовых переходов.

Кристаллическая структура молекулярная и построена из изолированных нейтральных комплексов (рис. 1). Атом рутения образует традиционную октаэдрическую координационную сферу, характерную для комплексов с тремя  $\beta$ -дикетонатными лигандами, атом Ru координирован шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах слегка искаженного октаэдра: расстояния Ru—O лежат в интервале  $1,994(4)$ — $2,027(4)$  Å, среднее значение  $d(Ru—O) = 2,01[2]$  Å, хелатные валентные углы O—Ru—O в интервале  $91,16(15)$ — $94,2(2)^\circ$ , среднее значение  $92[2]^\circ$ .  $\beta$ -Дикетонатные лиганды образуют три шестичленных металлоцикла, средние значения длин связей составляют  $1,270(8)$  (O—C),  $1,40(1)$  (C—C<sub>γ</sub>) и  $1,535(3)$  Å (C—C<sub>tBu</sub>). В молекуле соединения присутствуют металлоциклы как значительно искаженные (угол перегиба по линии O...O составляет  $20,2^\circ$  для кольца Ru1—O11—C11—C13—C12—O12 и симметрично размноженного в окружении Ru1 лиганда), так и практически плоские ( $2,1^\circ$  для кольца Ru1—O21—C21—C23—C21<sup>i</sup>—O21<sup>i</sup>, (*i*)  $-x, y, 1/2-z$ ).

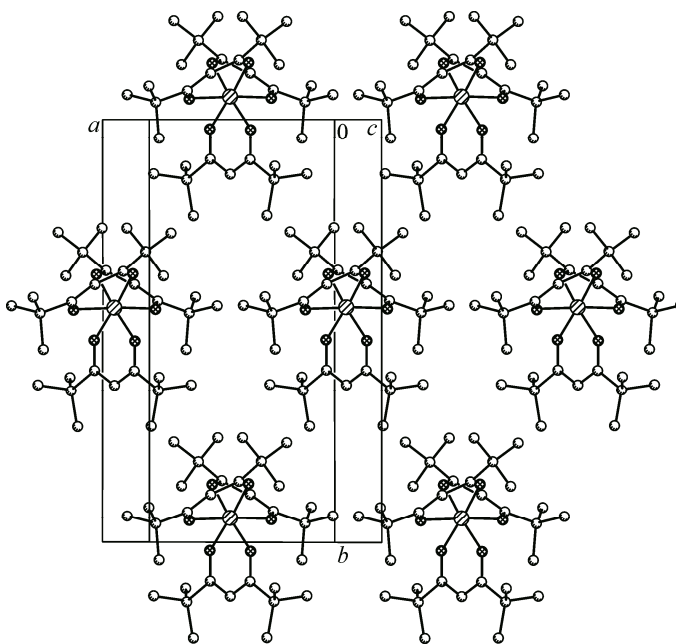


ные валентные углы O—Ru—O в интервале  $91,16(15)$ — $94,2(2)^\circ$ , среднее значение  $92[2]^\circ$ .  $\beta$ -Дикетонатные лиганды образуют три шестичленных металлоцикла, средние значения длин связей составляют  $1,270(8)$  (O—C),  $1,40(1)$  (C—C<sub>γ</sub>) и  $1,535(3)$  Å (C—C<sub>tBu</sub>). В молекуле соединения присутствуют металлоциклы как значительно искаженные (угол перегиба по линии O...O составляет  $20,2^\circ$  для кольца Ru1—O11—C11—C13—C12—O12 и симметрично размноженного в окружении Ru1 лиганда), так и практически плоские ( $2,1^\circ$  для кольца Ru1—O21—C21—C23—C21<sup>i</sup>—O21<sup>i</sup>, (*i*)  $-x, y, 1/2-z$ ).

Рис. 1. Строение молекулы  $Ru(dpm)_3$ . Показана нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (кроме атомов H)

Рис. 2. Упаковка молекул в структуре  $\text{Ru}(\text{dpm})_3$ .  
Атомы Н не показаны

В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Несмотря на то, что структура молекулярная, можно выделить псевдослои (рис. 2), параллельные плоскости  $ab$ . Упаковка слоев относительно друг друга происходит без смещения центров молекул от положений однослойной гексагональной упаковки, но ориентация при этом меняется, образуя реально двухслойный мотив с кратчайшими контактами типа  $\text{H}\cdots\text{H}$  величиной  $2,51 \text{ \AA}$  между молекулами одного псевдослоя и  $2,53 \text{ \AA}$  между слоями.



Проведенный ранее сравнительный кристаллохимический анализ упаковки комплексов *трис*-дипивалоилметанатов  $\text{M}(\text{III})$ , где  $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Y}, \text{Sc}$  и др., показал, что во всех случаях можно выделить псевдогексагональный мотив с близкими параметрами подрешеток, образованных центральными атомами [11]. Метрики исследуемого в данной статье комплекса  $\text{Ru}(\text{dpm})_3$ :  $a_{\text{T}} = 10,76$ ,  $b_{\text{T}} = 9,97$ ,  $c_{\text{T}} = 9,97 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{\text{T}} = 57,7$ ,  $\beta_{\text{T}} = 87,5$ ,  $\gamma_{\text{T}} = 92,5^\circ$  также позволяют говорить о псевдогексагональном мотиве упаковки. Поиск общего мотива построения структуры проведен по методике [12] с использованием программы [13]. Установлено, что подрешетка, узлам которой следуют атомы рутения, образована пересечением семейств плоскостей  $\{0\ 0\ 2\}$ ,  $\{1\ 1\ 0\}$ ,  $\{-1\ 1\ 0\}$ . Она построена на векторах:  $\mathbf{a}_{\text{T}} = \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_{\text{T}} = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{c}_{\text{T}} = -\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$ . На рис. 2 показано реальное расположение комплексов в структуре в направлении оси  $Z$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 15-13-10014 (2015—2017 гг.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo B., Gladfelter W. In: Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications / Eds. A.C. Jones and M.L. Hitchman. – Royal Society of Chemistry, 2009. – P. 320 – 356.
2. Premkumar P., Prakash N., Gaillard F. et al. // Mater. Chem. Phys. – 2011. – **125**, N 3. – P. 757.
3. Lee D.J., Kang S.W., Rhee S.W. // Thin Solid Films. – 2002. – **413**, N 1-2. – P. 237.
4. Морозова Н.Б., Куратьева Н.В., Жерикова К.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 605.
5. Morozova N., Zherikova K., Semyannikov P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – **98**, N 2. – P. 395.
6. Sysoev S., Cheremisina T., Zelenina L. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – **101**, N 1. – P. 41.
7. Zherikova K., Zelenina L., Morozova N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – **108**, N 3. – P. 1325.
8. Морозова Н.Б., Мутькин В.Н., Игуменов И.К. и др. // Координац. химия. – 1989. – **15**. – С. 110.
9. Сысоев С.В., Кузин Т.М., Зеленина Л.Н. и др. // Сб. трудов XIV Международ. конф. по термическому анализу и калориметрии. 23—28 сентября 2013 г., Санкт-Петербург, Россия. – С. 194 – 196.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
11. Громилов С.А. Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгенодифрактометрических данных поликристаллов. Автореф. дис. ... док. физ.-мат. наук. – Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО РАН, 2004.
12. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164.
13. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013.