

УДК 546.64:54-386:547.442.3:548.3

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ТРИС-(ДИПИВАЛОИЛМЕТАНО)(ЭТИЛЕНДИАМИН)ИТТРИЯ(III)****С.А. Мосягина^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2}, К.В. Жерикова²**¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Статья поступила 16 мая 2017 г.

Методом РСА при температуре 150(2) К определена структура смешаннолигандного комплекса *трис*-(дипивалоилметанато)(этилендиамин)иттрия(III) $[Y(en)(dpm)_3]$. Кристаллографические данные для $C_{35}H_{65}N_2O_6Y$: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 10,3771(3)$, $b = 26,3566(8)$, $c = 14,8412(4)$ Å, $\beta = 100,385(2)^\circ$, $V = 3992,6(2)$ Å³, $Z = 4$. Структура молекулярного типа. Координационное окружение атомов иттрия квадратно-антипризматическое, расстояния Y—O составляют 2,2597(13)—2,3760(12) Å и Y—N 2,5381(16) и 2,5499(17) Å.

DOI: 10.26902/JSC20170810

Ключевые слова: иттрий, дипивалоилметан, этилендиамин, синтез, рентгено-структурный анализ.

Трис- β -дикетонатные комплексы иттрия(III) давно зарекомендовали себя как одни из наиболее востребованных предшественников для получения оксидных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) [1—5]. Достаточно большое количество публикаций посвящено способам получения и исследованию физико-химических свойств потенциальных MOCVD предшественников — *трис*- β -дикетонатов иттрия(III) с ацетилацетоном [2, 6], трифторацетилацетоном [7], гексафторацетилацетоном [7, 8], пивалоилтрифторацетоном [7], 2,7,7-триметил-3,5-октандионом [3, 9, 10], дипивалоилметаном [10—15]. Однако реальное использование в процессах MOCVD нашел комплекс с дипивалоилметаном $(Y(dpm)_3)$ [3—5, 10]. Это обусловлено наличием разветвленных концевых *трет*-бутильных заместителей в лиганде, которые экранируют центральный атом металла, замедляя процесс изменения химического состава соединения, неизбежный для *трис*- β -дикетонатов иттрия и ведущий к образованию низко- или нелетучих соединений [16—20]. Тем не менее доказано, что со временем при хранении на воздухе $Y(dpm)_3$ также координирует молекулы воды $[Y(dpm)_3(OH_2)]$ [10, 12]. Непостоянство состава и востребованность в процессах MOCVD соединений иттрия обуславливает поиск новых потенциально перспективных предшественников. Одним из способов "стабилизации" химического состава может быть введение нейтрального бидентатного лиганда, например диамина, с тем, чтобы повысить координационное число иттрия. В литературе описано несколько дипивалоилметанатных соединений иттрия с диаминами: $[Y_2(hmteta)(dpm)_6]$ (*hmteta* — гексаметилтриэтилентетраамин) [21], $[Y_2(tmeda)(dpm)_6]$ [15, 22], $[Y(tmeda)(dpm)_3]$ (*tmeda* — тетраэтилэтилендиамин) [15, 22], $[Y(bipy)(dpm)_3]$ и $[Y(phen)(dpm)_3]$ (*bipy* — 2,2'-дипиридил, *phen* — фенантролин) [23], однако структура определена только для $[Y(dpm)_3]_2(hmteta)$ [21] и $[Y(dpm)_3]_2(tmeda)$ [22].

Настоящая работа посвящена кристаллохимическому исследованию смешаннолигандного комплекса иттрия с дипивалоилметаном и этилендиамином. Впервые методом рентгеноструктурного анализа определено строение β -дикетоната $[Y(en)(dpm)_3]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения *трис*-(дипивалоилметанато)(этилендиамин)иттрия(III) проводили реакцию, основанную на прямом взаимодействии дипивалоилметаната иттрия(III) с соответствующим диамином. К 0,917 г (0,0014 моль) $Y(dpm)_3$, растворенного в 15 мл гептана, добавили двукратный избыток этилендиамина (0,2 мл, 0,0030 моль). Оставили при перемешивании на 30 мин, накрыв реакционную смесь часовым стеклом, осадок отделяли фильтрованием. Комплекс очищали двойной перекристаллизацией из метанола. Выход 0,893 г. Соединение представляет собой кристаллическое вещество светло-кремового цвета, хорошо растворимое в полярных органических растворителях. Найдено, %: С 60,3, Н 9,1, N 4,0; для $C_{35}H_{65}O_6N_2Y$ вычислено, %: С 60,2, Н 9,4, N 4,0. Монокристаллы $[Y(en)(dpm)_3]$ получены в ходе перекристаллизации. Соединение кристаллизуется в виде толстых бесцветных пластин.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристалла проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Сбор данных проводили при температуре $-123 \text{ }^\circ\text{C}$ для улучшения процесса уточнения положений и параметров теплового смещения атомов концевых *трет*-бутильных заместителей. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [24]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [25]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Позиции некоторых двух *трет*-бутильных заместителей в двух разных β -дикетонатных лигандах статистически разупорядочены. При уточнении некоторые расстояния С—С разупорядоченных групп зафиксированы на уровне $1,53(1) \text{ \AA}$, анизотропные параметры тепловых колебаний нескольких атомов С, принадлежащих терминальным CH_3 -группам, в разупорядоченных *t*-Bu-группах ограничены. Кристаллографические данные депонированы в CCDC под номером 1549262 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллографические данные для $C_{35}H_{65}N_2O_6Y$: $M_r = 698,80$, моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 10,3771(3)$, $b = 26,3566(8)$, $c = 14,8412(4) \text{ \AA}$, $\beta = 100,385(2)^\circ$, $V = 3992,6(2) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1,163 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,500 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,45 \times 0,40 \times 0,25 \text{ мм}$. Всего измерено отражений 36090 в области съемки θ от $2,52$ до $27,58^\circ$ ($-13 \leq h \leq 13$, $-34 \leq k \leq 34$, $-19 \leq l \leq 18$), из которых 9192 независимых и 7796 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$), $R(\text{int}) = 0,0387$. Число уточняемых параметров — 476. Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0365$, $wR_2 = 0,0786$ для 7796 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0486$, $wR_2 = 0,0817$ для всех 9192 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило $1,045$; $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,575$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,566 \text{ е/}\text{\AA}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $[Y(en)(dpm)_3]$ молекулярная островная (рис. 1). При этом полная молекула находится в независимой части, занимая, таким образом, общее положение группы симметрии $P2_1/c$. Координационное окружение катиона иттрия является квадратно-антипризматическим, образованным шестью атомами кислорода трех дипивалоилметанат-анионов и двумя атомами азота этилендиамина. Два противоположных основания квадратной антипризмы образованы: одно — атомами кислорода двух дипивалоилметанат-анионов, второе — координирующими атомами одного дипивалоилметанат-аниона и одного этилендиамина. Все координированные лиганды выступают хелатообразующими агентами, замыкая циклы с исполь-

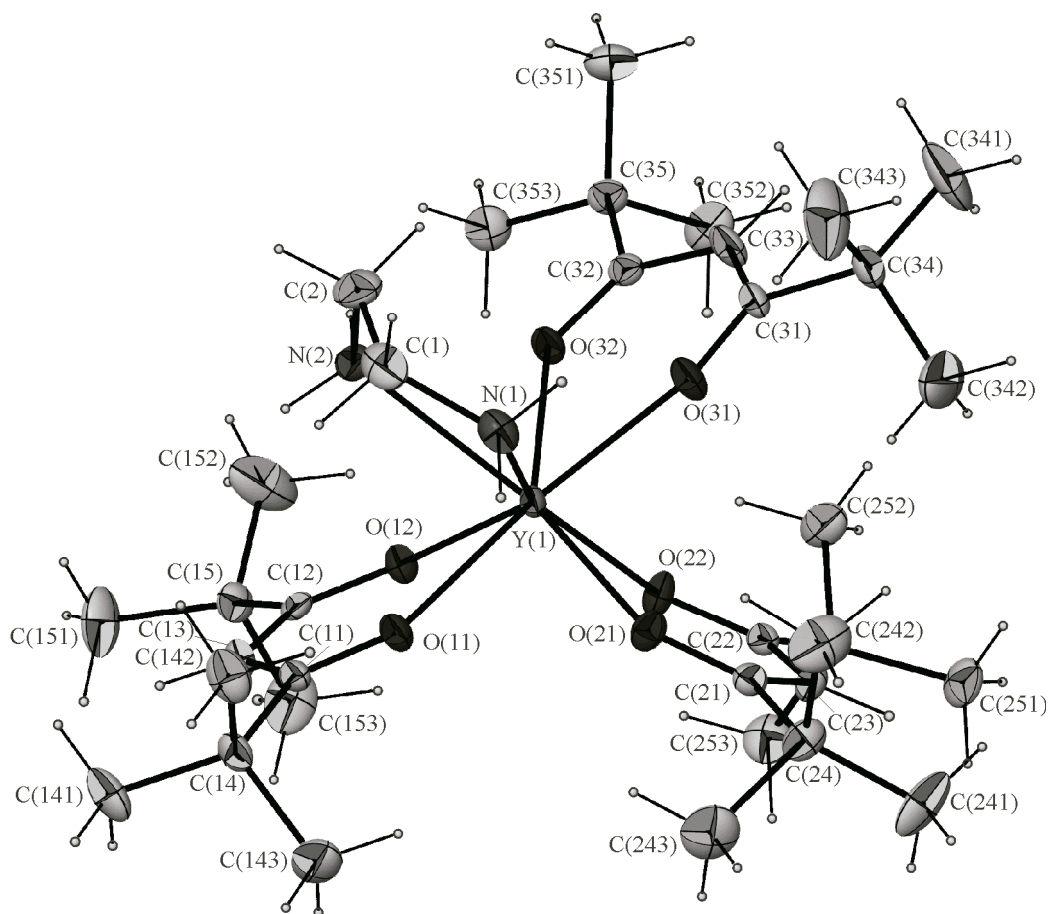


Рис. 1. Строение молекулярного комплекса $[Y(en)(dpm)_3]$ в структуре I. Эллипсоиды тепловых смещений показаны с 50%-ной вероятностью, вторая компонента разупорядоченной части опущена для ясности

зованием катиона металла. Расстояния $Y-O$ лежат в диапазоне 2,2597(13)—2,3760(12), среднее значение 2,31(4) Å. Расстояние $Y-N$ несколько длиннее (2,5381(16) и 2,5499(17) Å), чем расстояния $Y-O$. Координационные углы $O-Y-O$ отличаются от идеальной геометрии достаточно сильно — происходит уменьшение хелатных углов, так что углы $O-Y-O$ несколько больше (72,25(4), 73,20(5) и 71,84(4)°), чем угол $N-Y-N$ 66,54°. Металлоциклы комплекса неплоские, углы перегиба по линии $O\dots O$ составляют 14,4, 18,4 и 19,2°. Величина двугранного угла между плоскостями $N1-Y1-N2$ и среднеквадратичной плоскостью, проходящей через все атомы этилендиаминового лиганда — 8,5°. Оба квадратных основания координационного полиэдра имеют слом по грани, так что противоположные (по квадрату) координированные атомы попарно отклоняются вверх и вниз от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы O (или N), образуя эту грань на 0,091 и 0,097 Å соответственно. Две *t*-Bu-группы двух дипивалоилметанат-анионов, по одной на анион, статистически разупорядочены. Для их уточнения введена модель позиционного разупорядочения с вращением вокруг связи $C_\beta-C_{t-Bu}$. Факторы заселенности составили 0,55/0,45 и 0,75/0,25 для двух анионов. В упаковке молекул можно выделить гофрированные искаженные слои с гексагональным мотивом расположения формульных единиц в плоскости *ac*. В направлении *b* упаковка является двухслойной. Взаимодействие между молекулярными фрагментами осуществляется посредством ван-дер-ваальсовых контактов между терминальными CH_3 -группами (рис. 2).

В Кембриджской базе данных приведены всего несколько структур комплексов состава *трис*-(β-дикетонато)(диамин)иттрий(III). Среди них наиболее близкими по структурному строе-

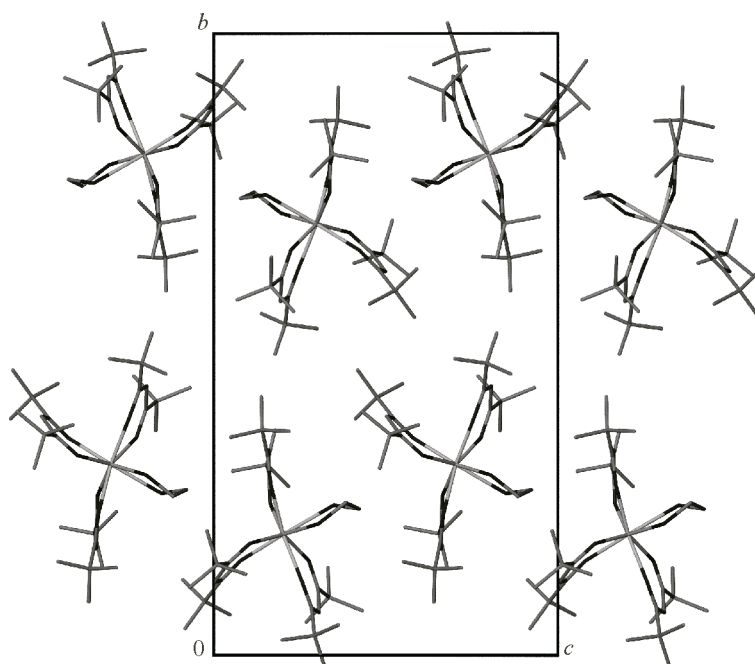


Рис. 2. Упаковка гофрированных слоев, показанная перпендикулярно плоскости слоя (атомы водорода не показаны)

нию к обсуждаемому в данной статье соединению являются $[Y(\text{phen})(\text{acac})_3]$ [26], $[Y(\text{bipy})(\text{ttac})_3]$ и $[Y(\text{phen})(\text{ttac})_3]$ [27], где acac — ацетилацетонат-анион, ttac — теноилтрифторацетилацетонат-анион, phen — фенантролин. Во всех этих соединениях наблюдается слоистое упорядочение гексагональных слоев шаровых упаковок. В указанных комплексах атом иттрия также имеет восьмерное квадратно-антипризматическое координационное окружение [26, 27]. При этом $[Y_2(\text{tmeda})(\text{dpm})_6]$ [22], имеющий семерную координационную сферу металла, оказывается наиболее близким к титульному соединению по объему, приходящемуся на формульную единицу, если поделить объем биядерного комплекса пополам.

Работа по синтезу, очистке и характеристике соединения выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10325.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aspinall H.C.* In: Rare Earth Oxide Thin Films / Eds. M. Fanciulli and G. Scarel. – Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007. – P. 53 – 72.
2. *Salhi R., Roussel H., Chaudouet P. et al.* // Chem. Vapor Deposit. – 2011. – **17**, N 4-6. – P. 93.
3. *Chopade S.S., Nayak C., Bhattacharyya D. et al.* // Appl. Surf. Sci. – 2015. – **355**. – P. 82.
4. *Gordon R.G.* In: Atomic Layer Deposition for Semiconductors / Ed. C.S. Hwang. – New York: Springer US, 2014. – P. 15.
5. *Гельфонд Н.В., Бобренко О.Ф., Предтеченский М.Р. и др.* // Неорг. материалы. – 2009. – **45**, № 6. – С. 1.
6. *Pope G.W., Steinbach J.F., Wagner W.F.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – **20**, N 3-4. – P. 304.
7. *Цыганова Е.И., Мазуренко Г.А., Тутова О.М. и др.* // Журн. общ. химии. – 1992. – **62**, № 11. – С. 2422.
8. *Гуричев Г.В., Рыбкин В.В., Твердова Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 871.
9. *Pasko S.V., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A. et al.* // J. Mater. Chem. – 2004. – **14**, N 8. – P. 1245.
10. *Luten H.A., Rees W.S., Goedken V.L.* // Chem. Vapor Deposit. – 1996. – **2**, N 4. – P. 149.
11. *Eisenbraut K.J., Sievers R.E.* // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – **87**, N 22. – P. 5254.
12. *Gleizes A., Sans-Lenain S., Medus D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1993. – **209**, N 1. – P. 47.
13. *Громилов И.А., Байдина С.А., Прохорова П.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 3. – С. 541.
14. *Song H., Jiang Y., Xia Ch. et al.* // J. Cryst. Growth. – 2003. – **250**, N 3-4. – P. 423.

15. *Selvakumar J., Nagaraja K.S.* // *Advanced Mater. Lett.* – 2012. – **3**, N 2. – P. 130 – 135.
16. *Richardson M.F., Wagner W.F., Sands D.E.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1968. – **30**, N 5. – P. 1275.
17. *Cunningham J.A., Sands D.E., Wagner W.F.* // *Inorg. Chem.* – 1967. – **6**, N 3. – P. 499.
18. *Yu C., Kang S.J.* // *J. Korean Chem. Soc.* – 2007. – **51**, N 3. – P. 240.
19. *Vallet V., Fischer A., Szabo Z. et al.* // *Dalton Trans.* – 2010. – **39**. – P. 7666.
20. *Кузьмина Н.П., Куприянова Г.Н., Троянов С.И.* // *Координац. химия.* – 2000. – **26**, № 5. – С. 390.
21. *Baxter I., Drake S.R., Hursthouse M.B. et al.* // *Polyhedron.* – 1998. – **17**, N 21. – P. 3777.
22. *Terrematte J., Daniele S., Hubert-Pfalzgraf L.G. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – **6**, N 8. – P. 1039.
23. *Putkonen M., Sajavaara T., Johansson L.-S. et al.* // *Chem. Vapor Deposit.* – 2001. – **7**, N 1. – P. 44.
24. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
25. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
26. *Liu W.S., Zhu Y., Tan M.Y.* // *J. Coord. Chem.* – 1991. – **24**. – P. 107.
27. *Bi Y., Guo Y.-N., Zhao L. et al.* // *Chem. Eur. J.* – 2011. – **17**, N 44. – P. 12476.