

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442.3':115.469.6:541.6

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЦИС- И ТРАНС-ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА РУТЕНИЯ(III)

© 2010 Н.Б. Морозова<sup>1</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1</sup>, К.В. Жерикова\*<sup>1</sup>,  
Т.Н. Черемисина<sup>2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет

Статья поступила 27 мая 2009 г.

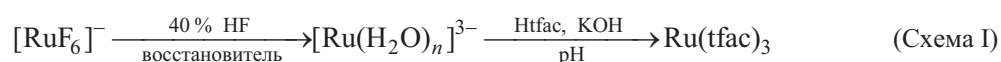
Методом РСА определены структуры *цис*- и *транс*-трифторацетилацетоната рутения(III) при температуре 150 К. Кристаллографические данные для *цис*-C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Ru:  $a = 8,6562(3)$ ,  $b = 12,6941(3)$ ,  $c = 17,8776(5)$  Å,  $\beta = 93,129(1)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $V = 1961,51(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_x = 1,897$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0565$ ; для *транс*-C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Ru:  $a = 13,4060(3)$ ,  $b = 14,5946(3)$ ,  $c = 20,1316(4)$  Å, пр. гр.  $Pcab$ ,  $V = 3938,85(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_x = 1,890$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0840$ . Обе структуры молекулярные, построены из нейтральных молекул, атом металла координирует шесть атомов кислорода трех лигандов β-дикетоната. Расстояния Ru—O в *цис*-Ru(tfac)<sub>3</sub> лежат в интервале 1,99—2,03 Å, в *транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub> 1,99—2,02 Å. В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, шесть кратчайших расстояний Ru...Ru в структурах *цис*- и *транс*-форм лежат в интервале 7,601—8,656 и 7,326—7,714 Å соответственно.

**Ключевые слова:** рутений(III), трифторацетилацетон, *цис*- и *транс*-, синтез, рентгеноструктурный анализ.

Интерес к летучим комплексам рутения обусловлен возможностью их использования в качестве исходных соединений для получения металлических и оксидных пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) [1—7]. Для успешной реализации метода CVD необходимы исходные соединения, обладающие определенным набором свойств (летучесть, стабильность при температуре осаждения и т.д.). Одним из наиболее привлекательных классов летучих соединений рутения являются β-дикетонатные производные вследствие их высокой летучести и термической стабильности. Однако структурная изомерия, существующая в комплексах с несимметричными лигандами, влияет существенным образом на различные физико-химические свойства соединений (давление пара, температура плавления, устойчивость при хранении и использовании).

В настоящей работе описаны кристаллические структуры двух изомеров трифторацетилацетоната рутения(III) — *цис*-Ru(tfac)<sub>3</sub> и *транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub>.

**Экспериментальная часть.** Синтез Ru(tfac)<sub>3</sub> осуществляли по оригинальной методике (схема I), разработанной нами для получения β-дикетонатных производных рутения(III) и подробно описанной в [8]. В качестве исходных использовали гексафторокомплексы рутения с последующим восстановлением до Ru<sup>3+</sup> и взаимодействием аквакомплексов Ru<sup>3+</sup> с трифторацетилацетоном при нагревании и нейтрализации щелочью до pH 5—6.



\* E-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для *цис*- и *транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub>

Параметр	<i>цис</i> -Ru(tfac) <sub>3</sub>	<i>транс</i> -Ru(tfac) <sub>3</sub>
Брутто-формула	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Ru	
Молекулярный вес	560,32	
Температура, К	150(2)	
Длина волны, Å	0,71073	
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8,6562(3), 12,6941(3), 17,8776(5)	13,4060(3), 14,5946(3), 20,1316(4)
β, град.	93,129(1)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1961,51(10)	3938,85(14)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pcab</i>
<i>Z</i>	4	8
<i>d</i> <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,897	1,890
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	0,913	0,910
<i>F</i> (000)	1100	2200
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0,60×0,26×0,26	0,11×0,09×0,08
Область θ, град.	1,97—32,65	2,02—27,48
Число измерен. / независ. рефлексов	19350 / 7146 [ <i>R</i> (int) = 0,0138]	29268 / 4521 [ <i>R</i> (int) = 0,0382]
Макс. и мин. пропускание	0,7972 и 0,6103	0,9308 и 0,9066
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	5931	3080
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,057	1,031
<i>R</i> для отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0264, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0565	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0342, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0840
<i>R</i> для всех отражений	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0362, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0601	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0599, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0922
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	0,614 и -0,489	0,684 и -0,498

Продукт синтеза очищали вакуумной сублимацией при  $p = 10^{-2}$  Торр и  $t = 110$  °С. Выход после очистки 85 %. Соединение представляет собой кристаллическое вещество красного цвета, нерастворимое в воде и хорошо растворимое в обычных органических растворителях. Найдено, %: С 32,09, Н 2,27, F 30,62. Для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Ru вычислено, %: С 32,14, Н 2,14, F 30,54.

<sup>19</sup>F ЯМР спектр соединения снимали на спектрометре Bruker MSL300 (рабочая частота 300 МГц, CF<sub>3</sub>COOH). На основе данных ЯМР синтезированный продукт представляет собой смесь *цис*- (30 %) и *транс*- (70 %) изомеров. <sup>19</sup>F ЯМР (δ, м.д.): 508,4 (*цис*, с, 3F, CF<sub>3</sub>), 517,5 (*транс*, с, 3F, CF<sub>3</sub>), 512 (*транс*, с, 3F, CF<sub>3</sub>), 504,5 (*транс*, с, 3F, CF<sub>3</sub>)

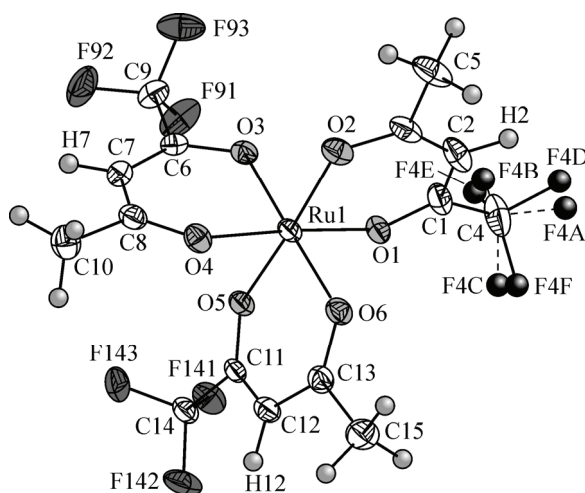
Монокристаллы были выращены во время деления изомеров медленной сублимацией в токе гелия. РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ( $\lambda = 0,71073$  Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ -сканирования узких (0,5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [10], детали экспериментов и уточнения приведены в таблице. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные депонированы в CCDC под номерами 724784 (*цис*-Ru(tfac)<sub>3</sub>) и 724785 (*транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub>) на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор, шаг 0,015°, диапазон измерений 2θ от 5 до 60°. Измерения проводили при

Рис. 1. Строение молекулы *cis*-Ru(tfac)<sub>3</sub>

комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ( $a = 5,4309 \text{ \AA}$ ).

**Результаты и их обсуждение. Структура *cis*-Ru(tfac)<sub>3</sub>.** Соединение кристаллизуется в виде хорошо ограниченных скошенных пластинчатых призм темно-красного цвета. Структура молекулярная, построена из нейтральных молекул, строение которых показано на рис. 1. Первая координационная сфера катиона рутения является октаэдрической, образованной шестью атомами кислорода трех бидентатных β-дикетонатных лигандов, при этом ориентация трифторметильных заместителей оказывается такой, что образует граневой изомер октаэдрического комплекса. Расстояния Ru—O лежат в диапазоне 1,9985(10)—2,0316(11) Å, средние значения со стороны фторированного (2,001(12) Å) и метильного (2,011(18) Å) заместителей отличаются незначительно, среднее значение 2,006(15) Å. Хелатные углы O—Ru—O оказываются немного большими 90°, их среднее значение 92,5(1,1)°. β-Дикетонатные лиганды образуют три шестичленных металлоцикла, разница средних значений длин связей O—C (1,274(9) Å), C—Cγ (1,41(5) Å), C—C<sub>Me/CF<sub>3</sub></sub> (1,512(12) Å) со стороны метильного и фторированного заместителей составляет 0,013 (1,281(2) и 1,268(6) Å), 0,07 (1,37(5) и 1,44(5) Å) и 0,026 Å (1,522(2) и 1,501(3) Å) соответственно. Металлоциклы комплекса неплоские, углы перегиба по линии O...O составляют 11,5, 18,9 и 14,2°. В концевых группах CF<sub>3</sub> среднее значение расстояний C—F равно 1,325(9) Å. В структуре присутствует ориентационное разупорядочение трифторметильных групп.



Хотя структура является молекулярной, по распределению структурных единиц и их ориентации относительно друг друга ее можно представить в виде псевдослоистой. Молекулы внутри псевдослоя (рис. 2, *a*) укладываются по гексагональному закону с небольшим искажением относительно идеальной шаровой укладки, расстояния Ru...Ru в молекулах, образующих гексагональное построение внутри слоя, составляют 7,6014(3), 7,6374(3) и 8,6562(3) Å. Слои укладываются один над другим вдоль направления *c* с инвертированием ориентации молекул,

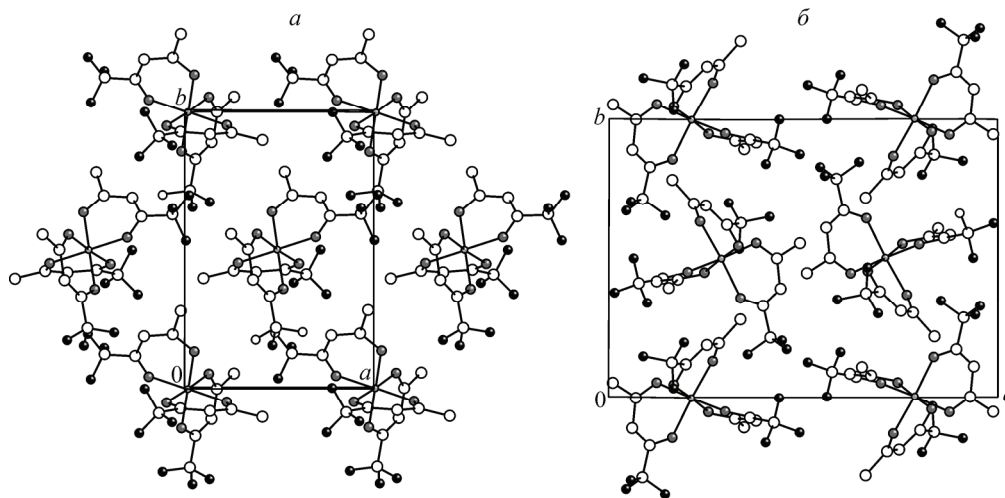
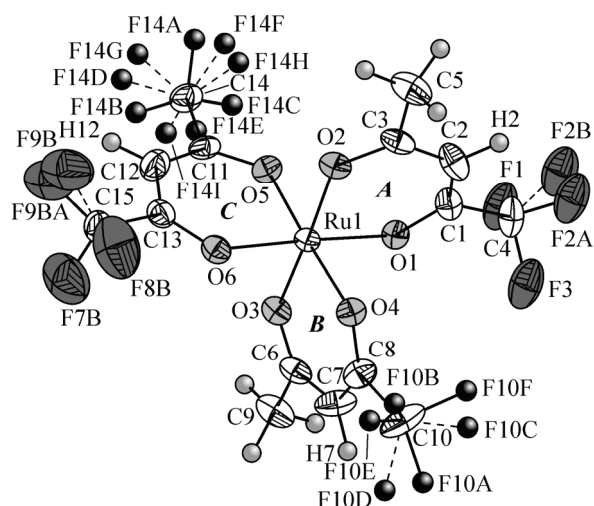


Рис. 2. Вид псевдослоя (*a*) и упаковка псевдослоев вдоль направления *c* (*b*) в структуре соединения *cis*-Ru(tfac)<sub>3</sub>

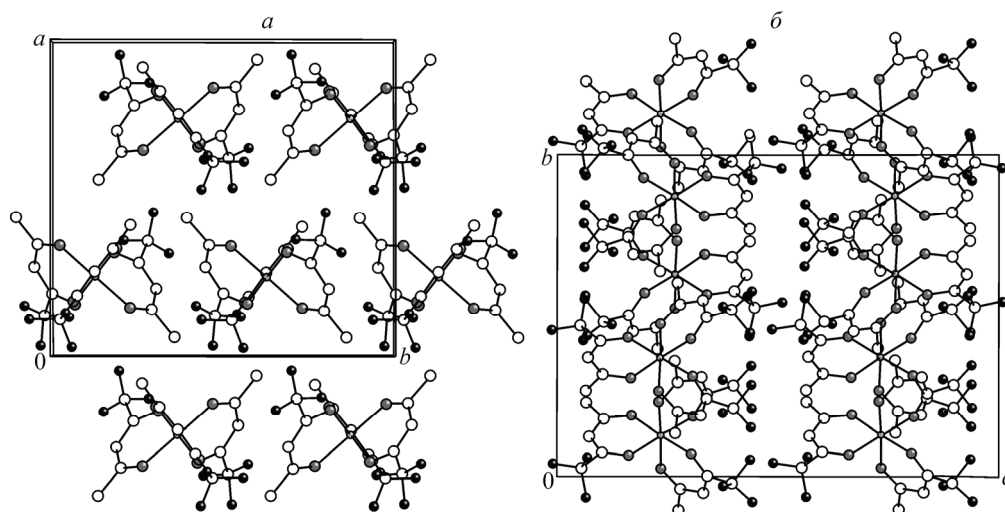
Рис. 3. Строение молекулы *транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub>

практически без смещения (см. рис. 2, б). В межслоевое пространство направлены метильные и трифторметильные группировки лигандов, в то время как ориентация граничных заместителей одного ряда молекул в псевдослое перпендикулярна ориентации соседнего вдоль направления *a* (см. рис. 2, а).

**Структура *транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub>.** Так же как и *цис*-изомер, *транс*-изомер образует молекулярное соединение. Строение молекулы Ru(tfac)<sub>3</sub> показано на рис. 3. Координационное окружение катиона металла, как и в случае *цис*-производного, является малоискаженным октаэдрическим, также образованным атомами кислорода трех β-дикетонатных лигандов. Расстояния Ru—O лежат в диапазоне 1,990(2)—2,017(2) Å, среднее значение 2,006(12) Å. Хелатные углы O—Ru—O оказываются также немного большими 90°, их среднее значение 93,0(7)°. β-Дикетонатные лиганды образуют три шестичленных металлоцикла, средние значения длин связей O—C, C—Cγ и C—C<sub>Me/CF<sub>3</sub></sub> составляют 1,272(10), 1,39(3) и 1,50(4) Å соответственно. В концевых группах CF<sub>3</sub> среднее значение расстояний C—F равно 1,29(6) Å. Металлоциклы комплекса неплоские, углы перегиба по линии O...O составляют 11,6, 9,6 и 1,5°.

Ориентация трифторметильной группы лиганда **A** (см. рис. 3) установлена однозначно, в то время как для двух оставшихся лигандов наблюдается разупорядочение. В лиганде **B** трифторметильная группа занимает два положения, связанных вращением вокруг связи C—C, в лиганде **C** наблюдается не только вращательное разупорядочение, но и статистическое распределение между метильной и трифторметильной группами, атомы водорода в данном случае не определены. Пики остаточной электронной плотности, не превышающие 0,71 e/Å<sup>3</sup> — на расстоянии 0,75 Å от одной из позиций разупорядоченного атома F, не позволяют адекватно установить неучтенную модель разупорядочения.

Хотя структура, в целом, является молекулярной (рис. 4), в ней, как и в случае *цис*-изомера, можно выделить характерную укладку по принципу плотнейшей шаровой упаковки, если за единицу считать целую молекулу (см. рис. 4, б). Гексагональная сетка внутри аналога слоя

Рис. 4. Вид псевдослоя (а) и упаковка псевдослоев вдоль направления *c* (б) в структуре соединения *транс*-Ru(tfac)<sub>3</sub>

(см. рис. 4, *a*) простейшей шаровой упаковки искажена мало, расстояния между молекулами рассчитаны как расстояния Ru...Ru и равны 7,326, 7,577 и 7,715 Å.

Авторы выражают благодарность С.В. Ткачеву за снятие ЯМР спектров, а также к.х.н. С.В. Сысоеву за помощь при выращивании монокристаллов описанных соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai Y.-H., Chou T.-Y., Song Y.-H. et al.* // Chem. Mater. – 2003. – **15**. – P. 2454.
2. *Shibutani T., Kawano K., Oshima N. et al.* // Electrochem. Solid State Lett. – 2003. – **6**. – P. C117.
3. *Johnston S., Feller D., Dubin V., Moon P.* // Conf. Proc. AMC XIX. – 2004. – P. 335.
4. *Aaltonen T., Alén P., Ritala M., Leskelä M.* // Chem. Vap. Dep. – 2003. – **9**. – P. 45.
5. *Aaltonen T., Ritala M., Sajavaara T. et al.* // Chem. Mater. – 2003. – **15**. – P. 1924.
6. *Kwon O.-K., Kim J.-H., Park H.-S., Kang S.-W.* // J. Electrochem. Soc. – 2004. – **151**. – P. G109.
7. *Aaltonen T., Ritala M., Arstila K. et al.* // Chem. Vap. Dep. – 2004. – **10**. – P. 215.
8. *Морозова Н.Б., Мутькин В.Н., Игуменов И.К. и др.* // Координац. химия. – 1989. – **15**. – С. 110.
9. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). – Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.