

УДК 661.715.4'115.469.3:541.6

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)(η^5 -ПЕНТАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)
ИРИДИЯ(I) [Ir(cod)Cp*]**

Д.В. Бонегардт^{1,2}, И.Ю. Ильин¹, Т.С. Сухих^{1,2}, Н.Б. Морозова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ilyin@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 5 мая 2017 г.

Синтезированы и охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии летучие комплексы иридия(I) [Ir(cod)Cp^x] (Cp^x = пентаметилциклопентадиенил Cp*, этилциклопентадиенил Cp^{Et}; cod = 1,5-циклооктадиен). Комплекс [Ir(cod)Cp*] при стандартных условиях является твердой фазой, [Ir(cod)Cp^{Et}] — жидкой. Методом РСА определена структура [Ir(cod)Cp*]: C₁₈H₂₇Ir, пр. гр. P2₁/c, *a* = 8,4418(2), *b* = 9,4764(3), *c* = 19,2682(5) Å, β = 96,128(1)°, *V* = 1532,61(7) Å³, *Z* = 4, *d*_{выч} = 1,888 г/см³, μ = 8,697 мм⁻¹. Пентаметилциклопентадиенильный лиганд координирован центральным атомом по η^5 -типу, 1,5-циклооктадиен находится в *цис-цис*-конформации и координирован иридием по η^4 -типу. Термические свойства соединений изучены методом термогравиметрии.

DOI: 10.15372/JSC20170518

Ключевые слова: иридий(I), 1,5-циклооктадиен, пентаметилциклопентадиен, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

В настоящее время большой интерес вызывает изучение тонких пленок на основе иридия и его оксида из-за потенциального применения таких материалов в качестве антикоррозионных и антиоксидантных покрытий [1, 2], электродов для устройств динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) или энергонезависимой сегнетозлектрической памяти (NVFRAM) [3]. Кроме того, иридийсодержащие покрытия широко применяются в медицине: электродах кардиостимуляторов [4], электродах для электрической стимуляции сетчатки глаза и протезирования спинного мозга [5, 6]. Одним из перспективных методов получения иридийсодержащих покрытий является химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD). Для успешной реализации метода MOCVD необходимы соединения-прекурсоры, обладающие определенными термохимическими свойствами, в числе которых немаловажными являются летучесть и низкая температура перехода в газовую фазу. Эти свойства зависят в значительной степени от структуры соединений-прекурсоров. Некоторые комплексы состава [Ir(cod)Cp^x] зарекомендовали себя как перспективные CVD прекурсоры, однако на сегодняшний день работы в основном направлены на изучение лишь трех производных этого ряда соединений (Cp^x = Cp, Cp^{Me} и Cp^{Et}) [7—12]. Кроме того, из всех известных комплексов [Ir(cod)Cp^x] с алкильными заместителями в циклопентадиенильном кольце структурно охарактеризован всего один [13]. В этой связи целесообразным является изучение строения и влияния размера циклопентадиенильного лиганда на кристаллическую структуру комплексов [Ir(cod)Cp^x]. В данной работе были получены и исследованы два комплекса: [Ir(cod)Cp*] ((пентаметилциклопентадиенил)-(1,5-циклооктадиен)иридия(I)) и [Ir(cod)Cp^{Et}]

((этилциклопентадиенил)-(1,5-циклооктадиен)иридия(I)). Последний является перспективным CVD прекурсором, что делает интересным сравнение свойств обоих комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен в ИНХ СО РАН с помощью СНН анализатора Eurovector EuroEA3000. ИК спектры образцов в виде таблеток с KBr были записаны на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 400—4000 см⁻¹. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР были записаны на приборе Bruker Avance 500 plus для растворов в CDCl₃ при 25 °С. При записи спектров ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя ($\delta_{\text{H}} = 7,26$, $\delta_{\text{C}} = 77,7$ для CDCl₃). Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris. Масса навески составляла 8—9 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин⁻¹, открытый тигель Al₂O₃, 10°/мин⁻¹ в области температур 25—250 °С). Синтез комплексов проводили в аппаратуре Шлёнка. Растворители (диэтиловый эфир, гексан) предварительно дегазировали, хранили под аргоном.

Синтез [Ir(cod)Cp*]. К навеске 0,400 г [Ir(cod)Cl]₂ (0,596 ммоль) в 30 мл диэтилового эфира добавляли 0,208 г (1,192 ммоль) KСр*, раствор перемешивали 2 ч. Получившуюся смесь профильтровали и полностью упарили в вакууме. Продукт очищали перекристаллизацией из гексана и сублимацией в вакууме ($P = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Торр, $T = 55$ °С). Выход: 0,239 г (46 %). Элементный анализ для IrC₁₈H₂₇ (масс.%): рассчитано С 49,6, Н 6,2; найдено: С 49,5, Н 6,1. ИК спектр (см⁻¹): 903, 1004, 1028, 1053, 1313, 1379, 1437, 1467, 2820, 2868, 2921, 2954. Спектр ¹H ЯМР: 1,78 (м, 4Н, *эндо*-CH₂, cod), 1,83 (с, 15Н, CH₃, Cp), 2,00 (м, 4Н, *экзо*-CH₂, cod), 2,74 (м, 4Н, =CH, cod). Спектр ¹³C {¹H} ЯМР: 9,86 (с, CH₃, Cp), 34,83 (с, CH₂, cod), 53,78 (с, =CH, cod), 92,84 (с, C_{аром}, Cp).

Синтез [Ir(cod)Cp^{Et}]. К навеске 0,500 г [Ir(cod)Cl]₂ (0,744 ммоль) в диэтиловом эфире (20 мл) добавляли навеску 0,197 г KСр^{Et} (1,488 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 ч, после чего осадок отфильтровывали, а весь растворитель из фильтрата упаривали в вакууме. Маслообразный продукт был очищен перегонкой в вакууме ($P = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Торр, $T = 150$ °С). Выход: 0,422 г (72 %). Элементный анализ для IrC₁₅H₂₁ (масс.%): рассчитано С 45,8, Н 5,4; найдено: С 45,9, Н 5,5. ИК спектр (см⁻¹): 908, 1011, 1037, 1053, 1317, 1441, 1472, 2825, 2872, 2924, 2963. Спектр ¹H ЯМР: δ , м.д.: 1,16 (т, 3Н, $J = 7,4$ Гц, CH₃, Et), 1,80 (м, 4Н, *эндо*-CH₂, cod), 2,05 (м, 4Н, *экзо*-CH₂, cod), 2,25 (кв. 2Н, $J = 7,4$ Гц, CH₂, Et), 3,60 (м, 4Н, =CH, cod), 5,01 (т, 2Н, $J = 1,9$ Гц, Н3, Н4, Cp), 5,10 (т, 2Н, $J = 1,9$ Гц, Н2, Н5, Cp). Спектр ¹³C {¹H} ЯМР: δ , м.д.: 14,78 (с, CH₃, Et), 20,16 (с, CH₂, Et), 33,93 (с, CH₂, cod), 46,78 (с, =CH, cod), 79,68 (с, C2, C5, Cp), 81,36 (с, C3, C4, Cp), 104,76 (с, C1, Cp).

Монокристаллы комплекса [Ir(cod)Cp*] выращивали перекристаллизацией из гексана. Строение комплекса установлено методом РСА по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD детектор, $T = 150(2)$ К, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [14]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [14]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в модели "наездника".

Кристаллографические данные: брутто-формула C₁₈H₂₇Ir (435,59 г/моль), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,4418(2)$, $b = 9,4764(3)$, $c = 19,2682(5)$ Å, $\beta = 96,128(1)^\circ$, $V = 1532,61(7)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,888$ г/см³, $\mu = 8,697$ мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,4×0,2×0,2 мм. Всего измерено 10962 отражений в области съемки θ от 2,126 до 26,443° (полнота сбора 99,8 %), из которых 2987 независимых и 3144 наблюдаемых рефлексов ($I \geq 2\sigma(I)$). Диапазон данных: $-10 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 11$, $-23 \leq l \leq 24$. Число уточняемых параметров: 177. Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0133$, $wR_2 = 0,0304$ для наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0147$, $wR_2 = 0,0309$ для всех независимых рефлексов. Максимальное и минимальное значение остаточной электронной плот-

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Ir1—C10	2,122(2)	C10—C11	1,432(3)	C20—C21	1,438(3)	C10—C11—C12	123,6(2)
Ir1—C11	2,103(2)	C11—C12	1,507(3)	C21—C22	1,441(3)	C11—C12—C13	112,0(2)
Ir1—C14	2,101(2)	C12—C13	1,528(4)	C22—C23	1,419(3)	C12—C13—C14	111,7(2)
Ir1—C15	2,104(2)	C13—C14	1,526(3)	C23—C24	1,440(3)	C13—C14—C15	121,8(2)
Ir1—C20	2,244(2)	C14—C15	1,441(4)	C24—C20	1,423(3)	C14—C15—C16	122,8(2)
Ir1—C21	2,192(2)	C15—C16	1,515(3)			C15—C16—C17	111,7(2)
Ir1—C22	2,251(2)	C16—C17	1,530(4)			C16—C17—C10	111,7(2)
Ir1—C23	2,266(2)	C17—C10	1,515(3)			C17—C10—C11	121,0(2)
Ir1—C24	2,251(2)						

ности: 0,519 и $-0,600 \text{ e}/\text{Å}^3$ соответственно. Значение S -фактора по F^2 составило 1,048. Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в таблице. Дополнительная информация о параметрах эксперимента и уточнения структуры, координаты атомов и параметры тепловых атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC1525035).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе с хорошими выходами были синтезированы два комплекса состава $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^x]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}^*, \text{Cp}^{\text{Et}}$). Комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Et}}]$ был выбран для сравнения, так как является перспективным CVD прекурсором [11, 15]. Комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ кристаллизуется в виде бесцветных призм и имеет одну независимую молекулу в ячейке. Циклопентадиенильный лиганд координируется по η^5 -типу, среднее расстояние Ir—C(Cp) составляет 2,24 Å, длины связи C—C в кольце имеют среднее значение 1,43 Å; 1,5-циклооктадиен имеет *цис-цис*-конформацию и координируется по η^4 -типу, среднее расстояние Ir—C(cod) составляет 2,11 Å, среднее значение длин двойных связей C—C в циклооктадиене составляет 1,44 Å (рис. 1).

Сравнивая средние длины связей Ir—C, ароматических связей C—C и двойных связей C—C в комплексах $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$ [13], можно отметить, что связи Ir—C в комплексе $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ короче на $\sim 0,01$ Å, а связи в лигандах, наоборот, длиннее на $\sim 0,005$ Å. Строение молекулы комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ близко к известному $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ [16], хотя между ними имеются количественные различия. Длины связей M—C в $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ в среднем больше на 0,1 Å по сравнению с таковыми в $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ в согласии с ионными радиусами катионов металлов. Кроме того, в комплексе иридия лиганд cod имеет искаженное строение: атомы C диеновых фрагментов не лежат в одной плоскости, их среднеквадратичное отклонение в среднем составляет 0,05 Å. Для метиленовых атомов C среднеквадратичное отклонение от плоскости еще больше и составляет 0,13 Å. Такая же картина наблюдается и в случае комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$. В случае $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ соответствующие значения не превышают 0,01 Å.

Наблюдаются различия и в упаковках данных соединений. В $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ циклопентадиенильные кольца лигандов Cp^* располагаются либо вдоль плоскостей, либо их плоскости развернуты на 83° по отношению друг к другу (рис. 2, б). В случае

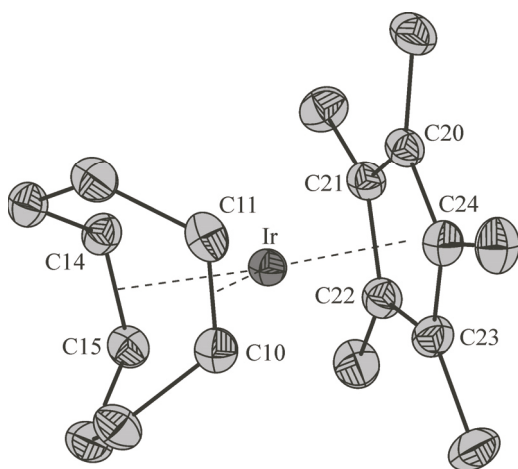


Рис. 1. Молекулярное строение $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ по данным РСА (эллипсоиды 50%-ой вероятности).

Атомы водорода не показаны

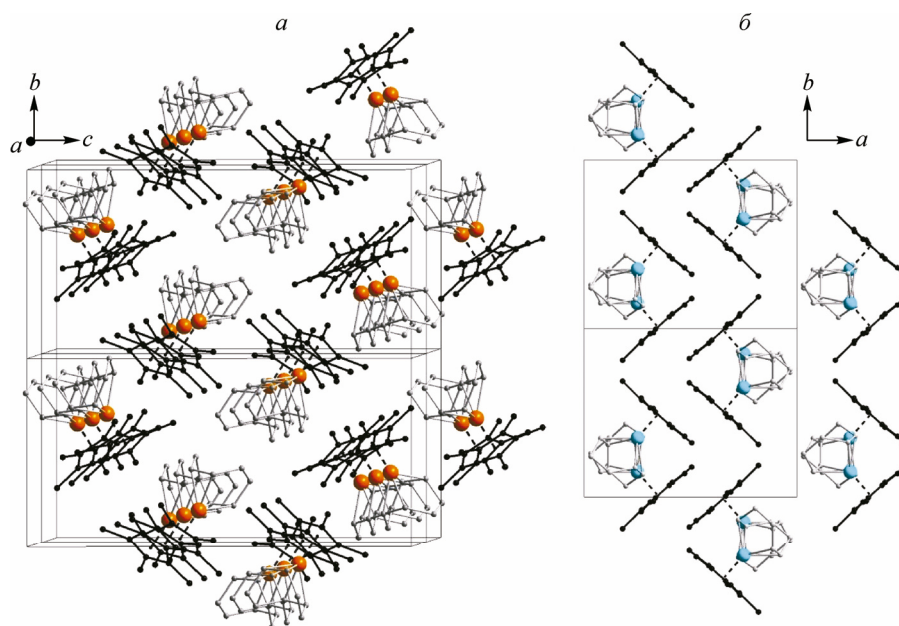


Рис. 2. Упаковка $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ (а) и $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ (б). Серым показаны лиганды cod, черным — Cr^*

$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ кольца Cr^* не лежат в общей плоскости, а повернуты относительно нее на 20° (см. рис. 2, а). Однако кольца соседних лигандов располагаются под углом 82° , близким к таковому для комплекса Co, что, по-видимому, связано с образованием межмолекулярных C—H \cdots π -ароматических контактов [17], играющих структурообразующую роль. "Чашки" лигандов cod в $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ направлены друг к другу с кратчайшим расстоянием C \cdots C 3,82 Å; в случае комплекса кобальта они смещены перпендикулярно линии M—M, что приводит к увеличению кратчайшего расстояния C \cdots C до 4,10 Å. Упаковка комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Me}_5}]$ отличается еще сильнее: в ней все молекулы сонаправлены, а "чашки" лигандов cod направлены к циклопентадиенильным лигандам соседних молекул. Комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Me}_5}]$ имеет наиболее плотную упаковку ($d_{\text{выч}} = 2,199 \text{ г/см}^3$) по сравнению с комплексами $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ и $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cr}^*]$, имеющими стерически загруженный пентаметилциклопентадиенильный лиганд ($d_{\text{выч}} = 1,888$ и $1,297 \text{ г/см}^3$ соответственно).

Термические свойства комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Et}}]$ исследованы методом термogrавиметрии (ТГ) (рис. 3). Для обоих комплексов на кривых ТГ наблюдается один этап потери массы, соответствующий количественному переходу в газовую фазу. Температура 50 % потери массы составляет 213°C для комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Et}}]$ и 220°C для комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$. На кривой дифференциального термического анализа (с-ДТА) для комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Et}}]$ никаких эффектов не наблюдается (при стандартных условиях он является жидкостью). На кривой с-ДТА для комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ наблюдается два эндотермических эффекта. Первый при $T = 107^\circ\text{C}$, скорее всего, соответствует фазовому переходу, связанному с перестройкой кри-

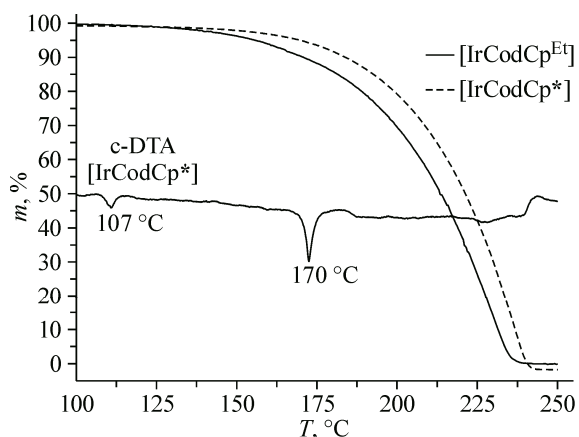


Рис. 3. Кривые потери массы с-ДТА комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^*]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cr}^{\text{Et}}]$

сталлической решетки, а второй при $T = 170$ °С соответствует плавлению (температуры фазовых переходов определены по точкам on-set на кривой с-DТА с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [18]). Для исследования структуры комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ после первого фазового перехода монокристаллический образец нагревали в монокристалльном дифрактометре. В ходе эксперимента отслеживали параметры кристаллической ячейки, которые до температуры фазового перехода менялись незначительно. Превышение этой температуры привело к разрушению кристалла, хотя разложения вещества не наблюдалось, что подтверждается данными ИК спектроскопии.

ВЫВОДЫ

С высокими выходами синтезированы два комплекса состава $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^x]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}^*$, Cp^{Et}). Комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ при стандартных условиях является твердой фазой, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Et}}]$ — жидкой. Для комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ определены кристаллохимические параметры. Несмотря на аналогичное строение молекул комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}}]$, мотив упаковки первого определяется образованием межмолекулярных C—H...π-ароматических контактов, как и в случае $[\text{Co}(\text{cod})\text{Cp}^*]$. Наличие стерически загруженного пентаметилциклопентадиенильного лиганда (по сравнению с монометильным производным) приводит к более рыхлой упаковке. При температуре 107 °С комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ претерпевает фазовый переход, связанный с перестройкой кристаллической структуры, после чего следует плавление и переход в газовую фазу. Оба исследуемых комплекса количественно переходят в газовую фазу, и их температуры 50%-й потери массы близки, что дает возможность сделать вывод о перспективе использования соединения $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^*]$ в MOCVD процессах.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Фонда поддержки научно-проектной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых "Национальное интеллектуальное развитие" в рамках научного проекта № 17-33-80100 "мол_эв_а".

Авторы выражают благодарность П.Е. Плюснину и О.А. Плюсниковой за проведение термогравиметрического исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pinnow C., Kasko I., Dehm C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2001. – **19**. – P. 1857.
2. Wu W., Jiang J., Chen Z. // Acta Astron. – 2016. – **123**. – P. 1.
3. Song Y.J., Kim H.H., Lee S.Y. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – **76**. – P. 451.
4. Specht H., Krüger F., Wachter H. et al. // WC Heraeus GmbH & Co. KG, Hanau, Germany, 2004.
5. Rodger D.C., Fong A.J., Li W. et al. // Sensors Actuators B: Chem. – 2008. – **132**. – P. 449.
6. Lee I.-S., Whang C.-N., Park J.-C. et al. // Biomaterials. – 2003. – **24**. – P. 2225.
7. Hoke J.B., Stern E.W., Murray H.H. // J. Mater. Chem. – 1991. – **1**. – P. 551.
8. Sandwip K.D., Jaydeb G., Chang-Gong W. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – **38**. – P. L1052.
9. Endle J.P., Sun Y.M., Nguyen N. et al. // Thin Solid Films. – 2001. – **388**. – P. 126.
10. Klamklang S., Vergnes H., Senocq F. et al. // J. Appl. Electrochem. – 2010. – **40**. – P. 997.
11. Choi B.H., Lee J.H., Lee H.K. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2011. – **257**. – P. 9654.
12. Hironori F., Soichi W., Naoya I. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2006. – **45**. – P. 7354.
13. Zherikova K.V., Morozova N.B., Baidina I.A. // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**. – P. 570.
14. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). – Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
15. Ritterhaus Y., Hur'yeva T., Lisker M. et al. // Chem. Vap. Deposit. – 2007. – **13**. – P. 698.
16. Hung-Low F., Krogman J.P., Tye J.W. et al. // Chem. Commun. – 2012. – **48**. – P. 368.
17. Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3885.
18. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. / Bayern, Germany: NETZSCH-Gerätebau, 2005.