

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.893:547.442:661.974:541.6:543.573

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
(1,1,1,5,5,5-ГЕКСАФТОРОПЕНТАТОНО-4)(ДИКАРБОНИЛ)ИРИДИЯ (I)Е.С. Викулова¹, И.Ю. Ильин¹, К.И. Караковская^{1,2},
Д.А. Пирязев^{1,2}, Н.Б. Морозова¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lazorevka@mail.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 17 июня 2015 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование комплекса $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ ($\text{hfac} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$). Кристаллографические данные: пр. гр. $\text{Cmc}2_1$, $a = 8,680(4)$, $b = 18,951(1)$, $c = 6,491(3)$ Å, $V = 1067,7(8)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0,0327$. Структура молекулярного типа, координационный полиэдр иридия представляет собой искаженный квадрат. Средние расстояния Ir—O и Ir—C составляют 2,06(1) и 1,82(4) Å соответственно. Углы OIrO и ClrC практически равны (88,7(5) и 89(1)° соответственно). Термические свойства комплекса исследованы методом термогравиметрии.

DOI: 10.15372/JSC20150633

Ключевые слова: иридий(I), β-дикетонаты, карбонил, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

Интерес к летучим комплексам иридия связан с возможностью их использования для получения Ir-содержащих пленочных материалов методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Для эффективного применения в MOCVD процессах такие соединения должны обладать определенными характеристиками: стабильностью, высокой летучестью, наличием температурного интервала между процессами перехода в газовую фазу и термического разложения паров и пр. В качестве перспективных предшественников, характеризующихся высокой летучестью, могут рассматриваться гетеролигандные соединения Ir(I) с карбонилами и β-дикетонами. По сравнению с традиционно используемым ацетилацетонатом Ir(III) комплекс $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ ($\text{acac} = \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) обладает большей летучестью [1] и успешно используется для получения слоев Ir различными вариантами метода MOCVD [2, 3]. Поскольку введение электроноакцепторных CF_3 -групп в β-дикетонатный лиганд приводит к увеличению давления насыщенного пара [4, 5], перспективным MOCVD предшественником представляется комплекс $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ ($\text{hfac} = \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$) [6]. Целью работы является исследование его строения и термических свойств.

Экспериментальная часть. Синтез $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ (1) проводили в аппаратуре Шленка по методике [7] путем пропускания тока CO через гексановый раствор $\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})$, полученный согласно [8]. Целевой продукт выделяли при выдерживании раствора при -20 °C в течение нескольких суток, очищали перекристаллизацией из гексана. Выход 75 %, $T_{\text{пл}} = 90\text{—}93$ °C (92 °C [6]). Соединение 1 представляет собой кристаллическое вещество зеленого цвета.

Элементный анализ выполнен в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова согласно опубликованным методикам [9, 10]. Для $\text{IrC}_7\text{H}_1\text{O}_4\text{F}_6$ 1 вычислено

Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) в молекуле Ir(CO)₂(hfac)

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Ir(1)—O(1)	2,065(11)	O(2)—C(4)	1,27(2)	C(2)—C(3)	1,19(4)
Ir(1)—O(2)	2,050(13)	O(1)—C(2)	1,41(2)	C(1)—C(2)	1,62(3)
Ir(1)—C(2C)	1,85(3)	C(4)—C(5)	1,58(3)	C(2C)—O(2C)	1,17(2)
Ir(1)—C(1C)	1,799(17)	C(3)—C(4)	1,37(2)	C(1C)—O(1C)	1,21(3)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Ir(1)—O(2)	88,7(5)	O(2C)—C(2C)—Ir(1)	172(3)	O(2)—C(4)—C(5)	108(2)
O(2)—Ir(1)—C(2C)	90,3(8)	O(1C)—C(1C)—Ir(1)	161(3)	C(3)—C(4)—C(5)	120(2)
O(2)—Ir(1)—C(1C)	176(1)	C(4)—O(2)—Ir(1)	126(1)	O(1)—C(2)—C(3)	134(2)
O(1)—Ir(1)—C(2C)	179(1)	C(2)—O(1)—Ir(1)	119(1)	O(1)—C(2)—C(1)	106(2)
O(1)—Ir(1)—C(1C)	92,5(7)	C(4)—C(3)—C(2)	124(2)	C(3)—C(2)—C(1)	126(2)
C(2C)—Ir(1)—C(1C)	89(1)	O(2)—C(4)—C(3)	128(2)		

(мас.%): C 18,5, H 0,2, F 25,0; найдено: C 18,9, H 0,3, F 24,8. ИК спектр (записан на спектрометре Scimitar FTS 2000, таблетка с KBr, см⁻¹): 515, 608, 688, 747, 820, 1109, 1153, 1212, 1263, 1352, 1448, 1542, 1566, 1605, 2020, 2087, 2925.

Термические свойства исследованы на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris, масса навески 10 мг, He 30,0 мл/мин, открытый тигель Al₂O₃, 10 град./мин.

Монокристаллы комплекса **1** выращены при охлаждении насыщенного раствора в гексане. Рентгеноструктурный анализ проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Карра Apex2 DUO, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [11]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXTL [12]. Детали PCA и основные кристаллографические характеристики: C₇H₁F₆IrO₄, *M* 455,28, сингония ромбическая, пр. гр. *Smc*2₁, *a* = 8,680(4), *b* = 18,951(1), *c* = 6,491(3) Å, *V* = 1067,7(8) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{выч}} = 2,832 \text{ г/см}^3$, $\mu = 12,595 \text{ м}^{-1}$, число измеренных отражений 4878 ($\theta_{\text{max}} = 30,72^\circ$), из них 1516 независимых, для 1468 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0327$, $wR_2 = 0,0949$, $S = 1,305$, $\Delta\rho(\text{max/min}) = 1,64/-2,86 \text{ е/Å}^3$. Атом водорода уточнен в приближении жесткого тела. Основные геометрические параметры молекулы приведены в табл. 1. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 1407209 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Результаты и их обсуждение. Соединение **1** имеет молекулярную структуру (рис. 1, *a*). Молекула комплекса разупорядочена вокруг плоскости симметрии m_x ($-x, y, z$) таким образом, что два положения оказываются развернутыми относительно друг друга на 45° (см. рис. 1, *b*). Координационное окружение иридия искаженно-квадратное, образовано двумя атомами кислорода β -дикетонатного лиганда и двумя атомами углерода карбонильных лигандов. Средние расстояния Ir—O и Ir—C составляют 2,06(1) и 1,82(4) Å соответственно. Углы OIrO и CIrC практически равны ($88,7(5)^\circ$ и $89(1)^\circ$ соответственно). Кристаллическая упаковка образована слоями, расположенными перпендикулярно оси *c*. Кратчайшие расстояния Ir...Ir в слое составляют 6,491 Å, между соседними слоями — 3,277 Å.

Следует отметить, что строение молекулы и кристаллическая упаковка **1** аналогичны описанным ранее для Ir(CO)₂(асас) (**2**) [7] (табл. 2). Так, длины связи в молекулах **1** и **2** отличаются не более чем на 0,03 Å, величины углов — не более чем на 5° . Таким образом, замена CH₃-групп в β -дикетонатном лиганде на CF₃-заместители (переход от **2** к **1**), кроме изменения симметрии

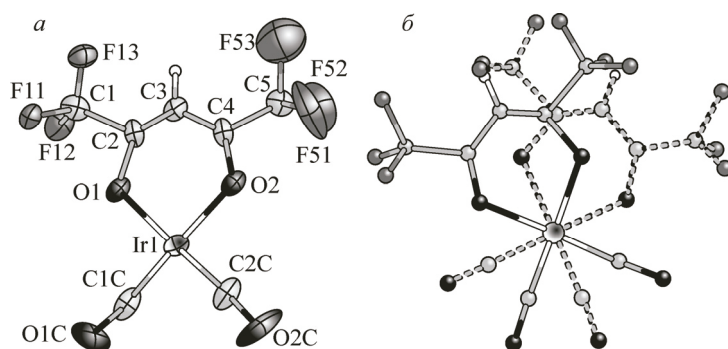


Рис. 1. Структура молекулы $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ (а) и модель ее разупорядочения (б)

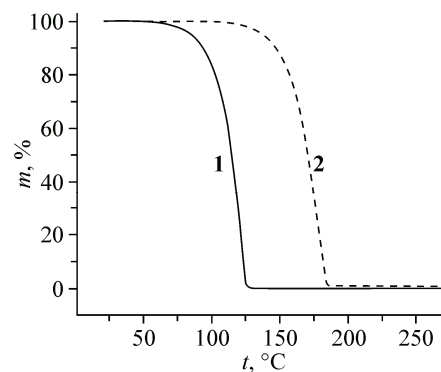


Рис. 2. Кривые потери массы комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})$, $\text{L} = \text{hfac}$ (1), асас (2)

Т а б л и ц а 2

Кристаллохимические характеристики комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})$, $\text{L} = \text{hfac}$ и асас [7]

L	Пр. гр.	$V/Z, \text{\AA}^3$	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	$d(\text{Ir}-\text{O})_{\text{ср}}, \text{\AA}$	$d(\text{Ir}-\text{C})_{\text{ср}}, \text{\AA}$	$d(\text{Ir}\dots\text{Ir})_{\text{кратчайшее}}, \text{\AA}$
hfac	$Cmc2_1$	266,9	2,832	2,06 [1]	1,82 [4]	3,277
асас	$P\bar{1}$	216,6	2,662	2,045 [3]	1,832 [8]	3,242 и 3,260

кристалла и закономерного увеличения молекулярного объема, оказывает влияние преимущественно на кристаллическую упаковку. В частности, наблюдается незначительное (0,01—0,03 \AA) увеличение межслоевого расстояния $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ и уменьшение угла IrIrIr между соседними слоями с $170,7^\circ$ в **2** до $164,1^\circ$ в **1**.

Термические свойства **1** и **2** (комплекс **2** получен по методике [7], выход 90 %) исследованы методом термогравиметрии (рис. 2). Оба соединения переходят в газовую фазу без разложения, при этом комплекс **1** с hfac -лигандом обладает заметно большей летучестью: $t_{50\%}$ потери массы **1** (115°C) \ll **2** (170°C), что свидетельствует о его перспективности для использования в качестве МОСVD предшественника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – **96**, N 1. – P. 261 – 266.
- Sun Y.-M., Endle J., Smith K. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – **541**. – P. 101 – 106.
- Gelfond N.V., Morozova N.B., Semyannikov P.P. et al. // J. Struct. Chem. – 2012. – **53**, N 4. – P. 715 – 724.
- Жаркова Г.И., Стабников П.А., Гранкин В.М. и др. // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 8. – С. 614 – 620.
- Morozova N.B., Zherikova K.V., Semyannikov P.P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – **44**, N 9. – P. 395 – 399.
- Bonati F., Ugo R. // J. Organomet. Chem. – 1968. – **11**. – P. 341 – 352.
- Zherikova K.V., Kuratieva N.V., Morozova N.B. // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**, N 3. – P. 574 – 576.
- Xu C., Baum T.H., Rheingold A.L. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 9. – P. 2329 – 2331.
- Фадеева В.П., Морякина И.М. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. – 1981. – **6**. – С. 113.
- Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. – 2008. – **63**. – P. 1094.
- 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.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.