

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.715.4'115.469.3:541.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА (АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)(ДИКАРБОНИЛ)ИРИДИЯ(I)

© 2009 К. В. Жерикова*, Н. В. Куратьева, Н. Б. Морозова

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

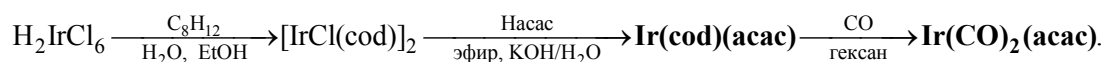
Статья поступила 4 июля 2008 г.

Методом РСА определена структура $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ при комнатной температуре. Кристаллографические данные для $\text{C}_7\text{H}_7\text{IrO}_4$: $a = 6,4798(5)$, $b = 7,7288(5)$, $c = 9,1629(10)$ Å, $\alpha = 105,738(2)$, $\beta = 90,467(3)$, $\gamma = 100,658(2)^\circ$, пр. гр. $P\bar{1}$, $V = 433,24(6)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,662$ г/см³, $R = 0,0167$. Структура построена из изолированных одноядерных молекул. Центральный атом иридия имеет квадратное координационное окружение, образованное двумя атомами кислорода, принадлежащими ацетилацетонатному лиганду, и двумя атомами углерода карбонильных групп. Средние длины связей Ir—O и Ir—C равны 2,045(3) и 1,832(6) Å соответственно. Молекулы укладываются стопками таким образом, что плоскости координационных квадратов оказываются параллельными с расстояниями между ближайшими соседями по стопке Ir...Ir 3,242 и 3,260 Å.

Ключевые слова: иридий(I), ацетилацетон, карбонил, РСА.

(Ацетилацетонато)(дикарбонил)иридий(I) $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ является летучим координационным соединением иридия, используемым в процессах химического осаждения из газовой фазы для получения металлических пленок и покрытий [1]. Однако структура его до сих пор неизвестна, проведено лишь рентгенографическое исследование [2]. Задачей данной работы являлось исследование строения комплекса $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ методом РСА.

Экспериментальная часть. Синтез $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ осуществляли с использованием гексахлороиридиевой кислоты по методике [3] в инертной атмосфере с использованием стандартной технологии Шленка по схеме:



Продукт синтеза очищали перекристаллизацией из гексана с последующей вакуумной сублимацией при $p = 0,01$ Торр и $t = 95$ °С. Выход после очистки 75 %. Соединение представляет собой кристаллическое вещество золотисто-коричневого цвета, нерастворимое в воде и хорошо растворимое в обычных органических растворителях. Найдено, %: С 24,4, Н 2,0. Для $\text{C}_7\text{H}_7\text{IrO}_4$ вычислено, %: С 24,2, Н 2,0.

Спектр ПМР соединения снимали на спектрометре Bruker MSL300 (рабочая частота 300 МГц) в дейтерохлороформе (7,26 м. д.). Спектр ПМР (δ , м. д.): 5,78 (s, 1H, C $_{\gamma}$ —H, acac), 2,11 (s, 6H, CH₃, acac). Полученные результаты согласуются с литературными [4].

Монокристаллы, пригодные для РСА, были выращены методом зонной сублимации в вакуумной градиентной печи. Исследование монокристалла размером 0,30×0,02×0,02 мм проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области углов θ от 2,31 до 27,25° при комнатной температуре. Измерено 3300 рефлексов. Кристаллографические данные для $\text{C}_7\text{H}_7\text{IrO}_4$: $a = 6,4798(5)$, $b =$

* E-mail: ksenia@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

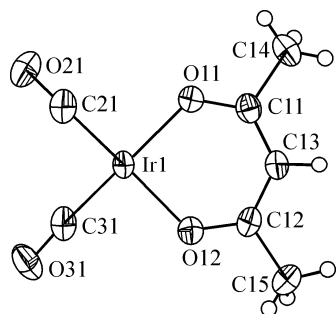
Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ir(1)—O(11)	2,047(3)	O(11)—C(11)	1,281(4)	C(12)—C(13)	1,388(5)
Ir(1)—O(12)	2,043(3)	O(12)—C(12)	1,280(4)	C(12)—C(15)	1,501(5)
Ir(1)—C(21)	1,838(4)	C(11)—C(14)	1,505(5)	C(21)—O(21)	1,142(5)
Ir(1)—C(31)	1,826(4)	C(11)—C(13)	1,376(5)	C(31)—O(31)	1,153(5)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(11)—Ir(1)—O(12)	89,32(10)	O(21)—C(21)—Ir(1)	179,9(5)	O(11)—C(11)—C(14)	114,1(3)
O(11)—Ir(1)—C(21)	91,07(15)	O(31)—C(31)—Ir(1)	178,0(4)	C(13)—C(11)—C(14)	120,1(3)
O(11)—Ir(1)—C(31)	179,62(14)	C(11)—O(11)—Ir(1)	126,1(2)	O(12)—C(12)—C(13)	125,2(4)
O(12)—Ir(1)—C(21)	179,56(14)	C(12)—O(12)—Ir(1)	126,6(2)	O(12)—C(12)—C(15)	114,8(3)
O(12)—Ir(1)—C(31)	90,88(15)	C(11)—C(13)—C(12)	127,1(3)	C(13)—C(12)—C(15)	120,0(3)
C(21)—Ir(1)—C(31)	88,72(18)	O(11)—C(11)—C(13)	125,8(3)		

$= 7,7288(5)$, $c = 9,1629(10)$ Å, $\alpha = 105,738(2)$, $\beta = 90,467(3)$, $\gamma = 100,658(2)^\circ$, пр. гр. $P\bar{1}$, $V = 433,24(6)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,662$ г/см³. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Установлено, что кристаллическая фаза имеет состав $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3)$. Окончательное уточнение проведено в полноматричном приближении по 1903 независимым отражениям, $R1 = 0,0194$ ($wR2 = 0,0370$). Для 1771 отражения с $I > 2\sigma(I)$: $R1 = 0,0167$ ($wR2 = 0,0365$). S -фактор по F^2 составляет 1,08. Все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELXTL [5]. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 693465 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Длины связей и валентные углы представлены в табл. 1.

Рентгенографическое исследование поликристаллического образца, проведенное на дифрактометре Philips PW1700 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, в области углов 2θ от 5 до 60°), показало, что синтезированный продукт является однофазным. Индексирование дифрактограммы проведено по результатам исследования монокристалла.

Результаты и их обсуждение. Соединение $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ кристаллизуется в виде бледно-желтых игольчатых кристаллов, принадлежащих триклинной сингонии. Структура молекулярная, построена из изолированных одноядерных молекул состава $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3)$, строение которых с нумерацией атомов приведено на рис. 1. Молекулы комплекса располагаются в общем положении пространственной группы. Центральный атом Ir имеет квадратное координационное окружение, образованное двумя атомами O, принадлежащими бидентатному лиганду — ацетилацетонат-иону, и двумя атомами C карбонильных групп. Длины связей Ir—O и Ir—C (см. табл. 1) хорошо согласуются с имеющимися в литературе — 2,103 и 1,875 Å соответственно. Ацетилацетонатный лиганд образует плоский шестичленный металлоцикл со стандартными геометрическими характеристиками, характерными для всех β -дикетонатов металлов. Полученные нами параметры элементарной ячейки для данного соединения практически совпадают с приведенными в [2] параметрами, полученными при комнатной температуре: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 6,465$, $b = 7,734$, $c = 9,18$ Å, $\alpha = 105,58$, $\beta = 90,68^\circ$, $\gamma = 100,42^\circ$, $V = 433,960$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,658$ г/см³.



На рис. 2 показана упаковка молекул в кристалле. Молекулы укладываются стопками таким образом, что плоскости координационных квадратов оказываются параллельными с расстояниями между ближайшими соседями по стопке Ir...Ir 3,242 и 3,260 Å. Стопчатая упаковка осуществляется вдоль направления a , плоскости молекул оказываются практически перпендикулярны этому на-

Рис. 1. Строение молекулы $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$

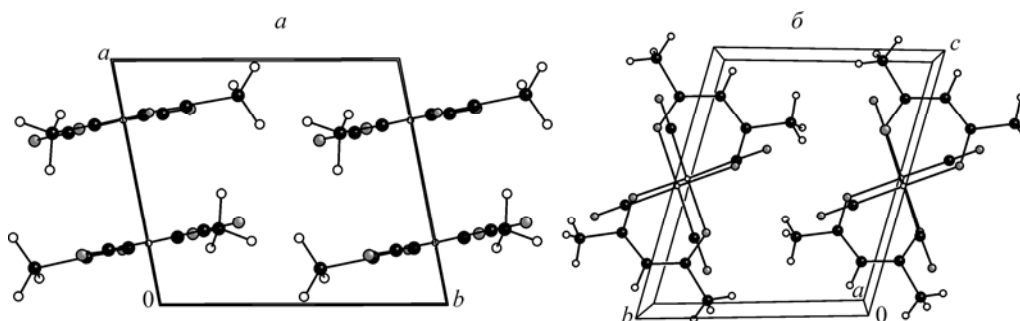


Рис. 2. Вид кристаллической структуры $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ вдоль направления c (а) и вдоль направления a (б)

Т а б л и ц а 2

Некоторые характеристики для $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ [6] и $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ [7]

Соединение	Пр. гр.	$V/Z, \text{\AA}^3$	$\langle \text{M}-\text{O} \rangle, \text{\AA}$	$\langle \text{M}-\text{C} \rangle, \text{\AA}$	$\text{M} \dots \text{M}, \text{\AA}$	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$	$P\bar{1}$	216,6	2,045	1,832	3,242 и 3,260	2,662
$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$	$P\bar{1}$	219,7	2,042	1,831	3,253 и 3,271	1,951
$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{btfac})$	$Pbca$	324,6	2,026	1,802	3,537	1,914

правлению ($88,6^\circ$), угол между нормалью к плоскости комплекса и нормалью к плоскости (001) тоже близок к прямому ($90,6^\circ$). Ближайшие по стопке соседние молекулы укладываются с разворотом на 180° . Соседние стопки укладываются таким образом, что молекулы в стопке смещаются вдоль направления укладки на половину расстояния между молекулами внутри одного столбца.

Из соединений, совмещающих координацию металла карбонильными группами и хелатирующими β -дикетонатными лигандами, известно всего четыре структуры: (ацетилацетонато)(дикарбонил)родия(I), $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ [6], (бензоилтрифторацетонато)(дикарбонил)родия(I), $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ [7], бис-(трифторацетилацетонато)(дикарбонил)рутения(I), $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{tfac})_2$ [8] и бис-(гексафторацетилацетонато)(дикарбонил)рутения(I), $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{hfac})_2$ [9]. В последних двух структурах атомы металла имеют октаэдрическую координацию, параметры остальных двух комплексов очень близки параметрам исследованного соединения (табл. 2), т.е. увеличение пространственного объема заместителя практически не приводит к изменению геометрических характеристик. Строение представленного в литературе $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ [6] изоструктурно исследуемому соединению. Молекулярное строение $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ отличается незначительно, увеличивается только молекулярный объем за счет введения объемного заместителя. Упаковка также носит стопочный характер с укороченным расстоянием $\text{Rh} \dots \text{Rh}$, меняется только разворот молекулы относительно линии, проходящей через атомы родия (угол равен $\sim 115^\circ$, в то время как угол разворота в структуре комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ и $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ составляет порядка 180°).

Авторы выражают благодарность С.В. Ткачеву за снятие ЯМР спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y.-M., Endle J., Smith K. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – **541**. – P. 101 – 106.
2. Ulku D., Oldham G.C., Morrow J.C. // ACA Abstr. Papers (Winter). – 1968. – P. 31.
3. Bonati F., Ugo R. // J. Organometal. Chem. – 1968. – **11**. – P. 341 – 352.
4. Bonati F., Ugo R. // Ibid. – 1967. – **7**. – P. 167 – 180.
5. 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.
6. Huq F., Skapski A.C. // J. Cryst. Mol. Struct. – 1974. – **4**. – P. 411 – 418.
7. Leipoldt J.G., Bok L.D.C., Basson S.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1977. – **25**. – P. L63 – L64.
8. Lai Y.-H., Chen Y.-L., Chi Y. et al. // J. Mater. Chem. – 2003. – **13**. – P. 1999 – 2006.
9. Lee F.-J., Chi Y., Liu C.-S. et al. // Chem. Vap. Deposition. – 2001. – **7**, N 3. – P. 99 – 101.