

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442.3'115.469.3:541.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА *ТРАНС*-ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ИРИДИЯ(III)

© 2010 К. В. Жерикова*, Н. В. Куратьева, И. А. Байдина, Н. Б. Морозова

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 19 июня 2009 г.

С доработки — 20 октября 2009 г.

Методом РСА определена структура *транс*-трифторацетилацетоната иридия(III) при температуре 150 К. Кристаллографические данные для *транс*-C₁₅H₁₂F₉O₆Ir: $a = 13,4334(5)$, $b = 14,9136(6)$, $c = 19,4229(8)$ Å, пр. гр. *Pcab*, $V = 3891,2(3)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 2,224$ г/см³, $R = 0,0236$. Структура молекулярная, атом металла координирует шесть атомов кислорода трех β-дикетонатных лигандов β-дикетона. Расстояния Ir—O лежат в интервале 2,00—2,02 Å, среднее значение составляет 2,011(6) Å, среднее значение хелатного угла ∠O—Ir—O — 95,2(5)°. В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, шесть кратчайших расстояний Ir...Ir в структуре лежат в интервале 7,469—9,712 Å.

Ключевые слова: иридий(III), β-дикетонаты, *транс*-изомер, рентгеноструктурный анализ.

β-Дикетонаты иридия(III) благодаря способности переходить в газовую фазу без разложения успешно используются в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения пленок металлического иридия. Важными характеристиками для MOCVD-процессов являются термическая стабильность и летучесть этих комплексов [1—4]. Одним из немаловажных факторов, влияющих на термическое поведение соединения, является его строение. Структуры некоторых летучих β-дикетонатов иридия(III) молекулярного типа уже были исследованы в [5—10]. Параметры ячейки для трифторацетилацетоната иридия(III), Ir(tfac)₃, были определены еще 40 лет назад [8, 10], однако структура этого соединения до сих пор не была изучена. Данная работа посвящена определению структуры *транс*-изомера Ir(tfac)₃.

Экспериментальная часть. Трифторацетилацетонат иридия(III) получали из гексафториридиевой кислоты по методике, описанной в [7]. Выход после сублимации при $p = 10^{-2}$ Торр и $t = 150$ °С составил 80 %. Ir(tfac)₃ представляет собой кристаллическое вещество оранжевого цвета, нерастворимое в воде и хорошо растворимое в обычных органических растворителях.

¹⁹F ЯМР спектр соединения снимали на спектрометре Bruker MSL300 (рабочая частота 300 МГц, CF₃COOH). По данным ЯМР синтезированный продукт представляет собой смесь *цис*- (20 %) и *транс*- (80 %) изомеров. ¹⁹F ЯМР (δ, м. д.): –3,7 (*цис*, с, 3F, CF₃), –3,8 (*транс*, с, 3F, CF₃), –3,6 (*транс*, с, 3F, CF₃), –3,5 (*транс*, с, 3F, CF₃). Для разделения изомеров использовали колоночную хроматографию на Al₂O₃.

Монокристаллы были выращены вакуумной сублимацией. Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ-сканирования узких (0,5°)

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для транс-Ir(tfac)₃

Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₂ F ₉ O ₆ Ir
Молекулярный вес	651,45
Температура, К	150
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Ромбическая
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	13,4334(5), 14,9136(6), 19,4229(8)
<i>V</i> , Å ³	3891,2(3)
Пространственная группа	<i>Pcab</i>
<i>Z</i>	8
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2,224
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	6,978
<i>F</i> (000)	2464
Размер кристалла, мм	0,11×0,09×0,08
Область θ , град.	2,10—27,48
Число измер. / независ. рефлексов	25067 / 4452 [<i>R</i> (int) = 0,0363]
Макс. и мин. пропускание	0,580 и 0,470
Число отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3046
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,063
<i>R</i> для отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0,0236, <i>wR</i> 2 = 0,0506
<i>R</i> для всех отражений	<i>R</i> 1 = 0,0465, <i>wR</i> 2 = 0,0551
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,827 и -0,630

фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [11]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [11], детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные депонированы в CCDC под номером 729106. Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор, шаг 0,015°, диапазон измерений 2 θ от 5 до 60°. Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния (*a* = 5,4309 Å).

Результаты и их обсуждение. Структура соединения молекулярная, строение молекулы с нумерацией атомов показано на рис. 1. Атом иридия образует характерную для комплексов с тремя β -дикетонами в качестве лигандов октаэдрическую координационную сферу [5—7] со средним расстоянием Ir—O 2,011(6) Å и хелатным углом O—Ir—O 95,2(5)°. Геометрические параметры лигандов имеют значения, близкие к соответствующим характеристикам, представленным в литературе комплексов. Длины связей O—C и C—C γ находятся в интервале 1,260—1,284 и 1,367—1,419 Å соответственно. Значения длин связей со стороны фторированного и метильного заместителей отличаются незначительно, со стороны фторированного среднее значение C—O (1,280(6) Å) больше на 0,012 Å, а среднее значение C—C γ (1,375(10) Å) меньше на 0,031 Å соответствующих длин связей со стороны метильного заместителя. Металлоциклы комплекса несколько изогнуты, углы перегиба по линии O...O составляют 1,0 (C), 1,4 (B) и 4,5° (A). Углы между нормальными к плоскостям хелатных циклов составляют ~90°. Средние расстояния C α —C β и C—F в концевых CF₃-группах составляют 1,512(12) и 1,30(3) Å соответственно.

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре *транс*-Ir(tfac)₃

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ir(1)—O(1)	2,008(3)	O(1)—C(1)	1,284(5)	C(1)—C(2)	1,368(6)
Ir(1)—O(2)	2,004(3)	O(2)—C(3)	1,266(5)	C(2)—C(3)	1,419(6)
Ir(1)—O(3)	2,009(3)	O(3)—C(6)	1,276(5)	C(6)—C(7)	1,405(6)
Ir(1)—O(4)	2,010(3)	O(4)—C(8)	1,284(5)	C(7)—C(8)	1,372(6)
Ir(1)—O(5)	2,017(3)	O(5)—C(11)	1,274(5)	C(11)—C(12)	1,389(6)
Ir(1)—O(6)	2,019(3)	O(6)—C(13)	1,259(5)	C(12)—C(13)	1,393(6)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Ir(1)—O(2)	95,34(11)	C(8)—O(4)—Ir(1)	119,6(2)	O(4)—C(8)—C(7)	129,5(4)
O(3)—Ir(1)—O(4)	95,56(11)	C(11)—O(5)—Ir(1)	120,6(3)	O(5)—C(11)—C(12)	128,7(4)
O(5)—Ir(1)—O(6)	94,58(11)	C(13)—O(6)—Ir(1)	122,9(3)	O(6)—C(13)—C(12)	126,5(4)
C(1)—O(1)—Ir(1)	119,5(2)	O(1)—C(1)—C(2)	129,7(4)	C(1)—C(2)—C(3)	126,7(4)
C(3)—O(2)—Ir(1)	123,4(3)	O(2)—C(3)—C(2)	125,1(4)	C(6)—C(7)—C(8)	127,1(4)
C(6)—O(3)—Ir(1)	122,7(3)	O(3)—C(6)—C(7)	125,4(4)	C(11)—C(12)—C(13)	126,6(4)

Ориентация трифторметильных групп лигандов *A* и *B* (см. рис. 1) установлена однозначно, в то время как для оставшегося лиганда *C* наблюдается не только вращательное разупорядочение трифторметильной группы, которая занимает два положения, связанных с вращением вокруг связи C—C, но и статистическое распределение между метильной и трифторметильной группами.

Хотя структура является молекулярной, можно выделить псевдо-слои, перпендикулярные оси *c* с более плотной упаковкой молекул (рис. 2). Каждая молекула окружена восемью сосед-

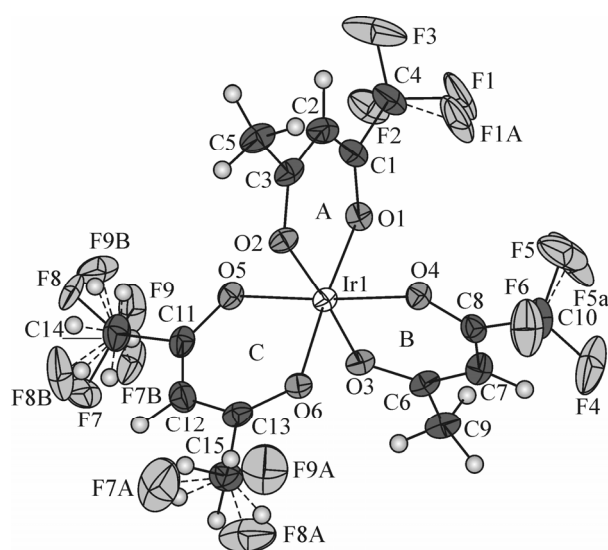


Рис. 1. Строение молекулы *транс*-Ir(tfac)₃ с нумерацией атомов

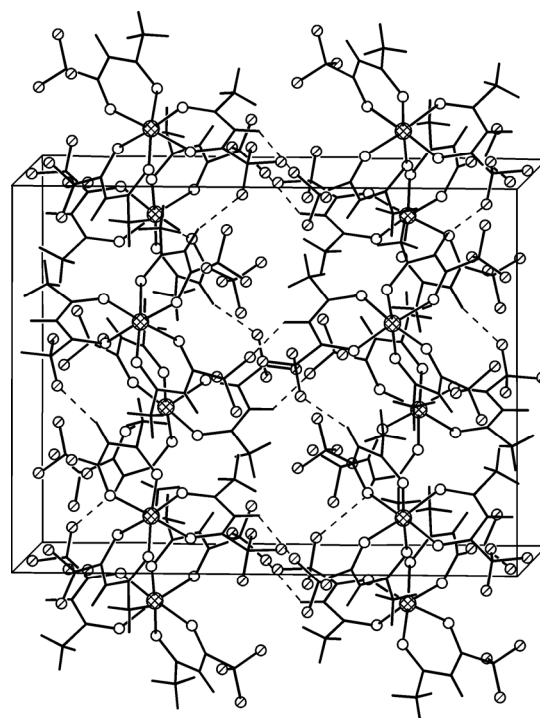


Рис. 2. Упаковка молекул *транс*-Ir(tfac)₃ в кристалле вдоль (100)

ними на расстоянии $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ 7,469—9,712 Å. Ближайшие межмолекулярные контакты $\text{F}\dots\text{F}$ и $\text{F}\dots\text{N}$ составляют 2,87 и 2,51 Å соответственно.

Описанное в данной работе соединение является изоструктурным исследованному нами ранее комплексу *транс*-трифторацетилацетонату железа(III) [8].

Авторы выражают благодарность В.Г. Исаковой за участие в работе и С.В. Ткачеву за регистрацию ЯМР спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Igumenov I.K.* // J. de Physique IV C5. – 1995. – P. 489.
2. *Morozova N.B., Igumenov I.K., Isakova V.G., Shipachev V.A.* // Patent Euroasian. – 1999. – N 000402 (04/09/1999).
3. *Morozova N.B., Semyannikov P.P. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. – 2000. – **60**. – P. 489.
4. *Исакова В.Г., Семяников П.П., Гранкин В.М., Игуменов И.К.* // Координац. химия. – 1988. – **14**. – С. 57.
5. *Исакова В.Г., Байдина И.А., Морозова Н.Б. и др.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**. – С. 331.
6. *Исакова В.Г., Байдина И.А., Морозова Н.Б. и др.* // Там же. – С. 379.
7. *Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K.* // Polyhedron. – 2000. – **19**. – P. 1097.
8. *Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В.* // Координац. химия. – 1986. – **12**. – С. 404.
9. *Davignon L., Dereigne A., Manoli J.M., Davous Ph.* // J. Less-Common Metals. – 1970. – **21**. – P. 341.
10. *Davignon L., Dereigne A., Manoli J.M., Davous Ph.* // Ibid. – 1970. – **21**. – P. 345.
11. *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.