

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.715.4'115.469.3:541.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
(5-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)-(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН) ИРИДИЯ(I)

© 2009 К. В. Жерикова*, Н. Б. Морозова, И. А. Байдина

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

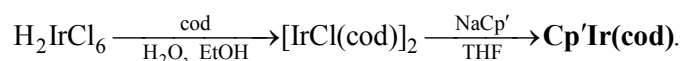
Статья поступила 5 июня 2008 г.

Методом РСА определена структура $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{cod})$ при температуре 150(2) К. Кристаллографические данные для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Ir}$: $a = 10,8272(5)$, $b = 9,7746(4)$, $c = 10,9180(5)$ Å, $\beta = 97,3310(10)^\circ$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, $V = 1146,02(9)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,199$ г/см³, $R = 0,0246$. Структура молекулярная, построена из нейтральных молекул. Атом металла координирует атомы углерода двух циклических лигандов — 5-метилциклопентадиенил-иона (Cp') и 1,5-циклооктадиена (cod). Пять расстояний $\text{Ir}-\text{C}_{\text{Cp}'}$ лежат в интервале 2,21—2,28 Å; четыре расстояния $\text{Ir}-\text{C}_{\text{cod}}$ отличаются незначительно, их среднее значение 2,114(13) Å. Плоскости фрагментов лигандов $\text{C}_{11}\text{C}_{12}\text{C}_{13}\text{C}_{14}\text{C}_{15}$ и $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_6$ практически параллельны, угол между нормальными 1,9°. В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, восемь кратчайших расстояний $\text{Ir} \dots \text{Ir}$ в структуре лежат в интервале 5,608—7,257 Å.

Ключевые слова: иридий(I), 1,5-циклооктадиен, 5-метилциклопентадиен, синтез, рентгеноструктурный анализ.

Интерес к летучим комплексам иридия обусловлен возможностью их использования в качестве исходных соединений для получения металлических пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD). Благодаря высокой температуре плавления защитные покрытия на основе иридия широко используются в камерах сгорания ракетных двигателей [1], в связи с низкой реакционной способностью иридий находит применение в коррозионно-стойких электродах и электрических контактах [2]. Для успешной реализации CVD метода необходимы исходные соединения, обладающие определенным набором свойств (летучесть, стабильность при температуре осаждения и т.д.). К настоящему моменту успешно реализуются процессы CVD с использованием летучих β-дикетонатных производных иридия(III), термические свойства которых были исследованы нами ранее [3—6]. Современные технологии ориентированы на новые соединения, обладающие низкой температурой плавления (или жидкости) и высоким давлением пара. Представителем такого рода соединений является комплекс (5-метилциклопентадиенил)-(1,5-циклооктадиен) иридия(I), $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{cod})$, получение и исследование которого описаны в данной работе.

Экспериментальная часть. Синтез $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{cod})$ осуществляли с использованием гексахлороиридиевой кислоты по методике [7] в инертной атмосфере с использованием стандартной технологии Шленка по схеме:



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

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента

Брутто-формула	$C_{14}H_{19}Ir$
Молекулярная масса	379,49
Температура, К	150(2)
Сингония	Моноклиная
$a, b, c, \text{Å}$	10,8272(5), 9,7746(4), 10,9180(5)
β , град.	97,3310(10)
$V, \text{Å}^3$	1146,02(9)
Пространственная группа	$P2_1/n$
Z	4
$V/Z, \text{Å}^3$	286,5
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,199
Область θ , град.	2,49—27,48
Размер кристалла, мм	0,40 × 0,12 × 0,10
Число экспериментальных отражений	7372
Число независимых отражений	2615
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2361
R для отражений с $I > 2\sigma(I)$	0,0246
R для всех отражений	0,0277

Продукт синтеза очищали перекристаллизацией из гексана с последующей вакуумной сублимацией при $p = 0,01$ Торр и $t = 50$ °С. Выход после очистки 85 %. Соединение представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, нерастворимое в воде и хорошо растворимое в обычных органических растворителях, $t_{\text{пл}}$ 38—40 °С. Найдено, %: С 44,55, Н 5,04. Для $C_{14}H_{19}Ir$ вычислено, %: С 44,31, Н 5,05.

ПМР спектр соединения снимали на спектрометре Bruker MSL300 (рабочая частота 300 МГц) в дейтерохлороформе (7,24 м. д.). Спектр ПМР (δ , м. д.): 3,56 (с, 4Н, =СН, cod), 2,05 (м, 4Н, экзо-СН₂, cod), 1,80 (м, 4Н, эндо-СН₂, cod), 5,18 (м, 2Н, Н1, Н4, Ср'), 4,97 (м, 2Н, Н2, Н3, Ср'), 1,90 (с, 3Н, -СН₃, Ср'). Полученные результаты согласуются с литературными [7] и свидетельствуют о чистоте полученного соединения.

Монокристаллы, пригодные для РСА, были выращены методом зонной сублимации. Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex [8], оснащенном двухкоординатным CCD-детектором (MoK α -излучение, графитовый монокроматор) при температуре 150 К. Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структура решена прямым методом, атомы водорода заданы геометрически, все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [8]. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 689577 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2.

Рентгенографическое исследование соединения проведено на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение, комнатная температура). Дифрактограмма проиндексирована по данным монокристалльного исследования.

Результаты и их обсуждение. Соединение кристаллизуется в виде бесцветных вытянутых призм. Структура молекулярная, построена из нейтральных молекул, строение которых показано на рис. 1, *a, б*. Молекула комплекса не имеет элементов симметрии. Атом металла координирует атомы углерода двух циклических лигандов — 5-метилциклопентадиенил-иона (Ср') и 1,5-циклооктадиена (cod). Пять расстояний Ir—С_{Ср'} лежат в интервале 2,207—2,275 Å (ср.

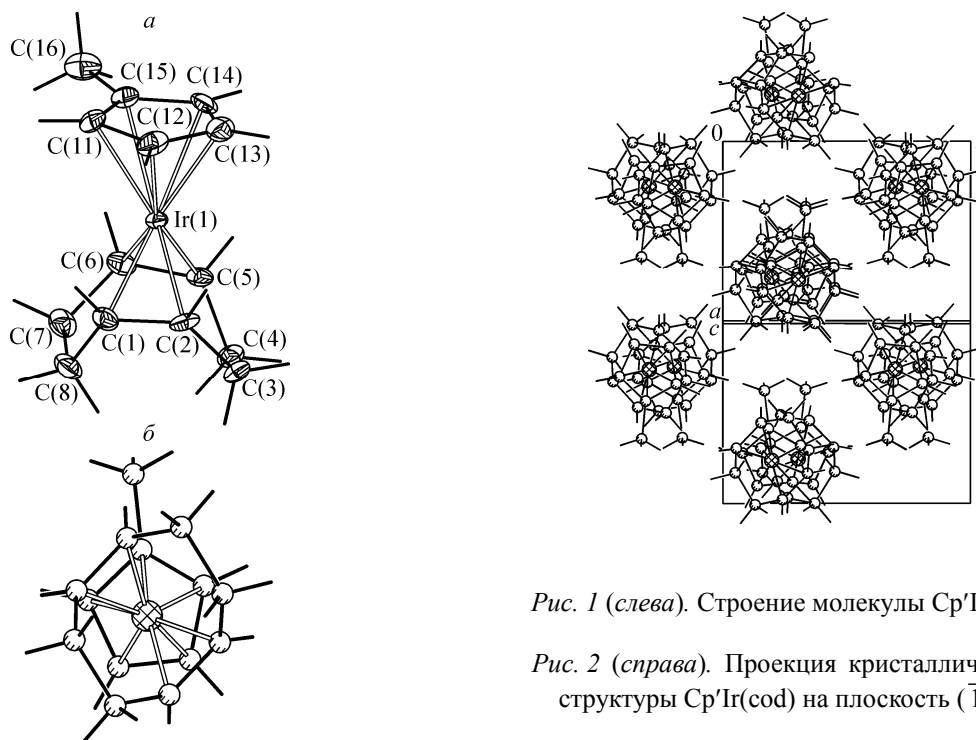
Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре $\text{Sr}'\text{Ir}(\text{cod})$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ir(1)—C(1)	2,106(5)	Ir(1)—C(13)	2,253(6)	C(4)—C(5)	1,533(8)	C(11)—C(12)	1,447(9)
Ir(1)—C(2)	2,105(5)	Ir(1)—C(14)	2,259(5)	C(5)—C(6)	1,435(8)	C(12)—C(13)	1,419(10)
Ir(1)—C(5)	2,133(5)	Ir(1)—C(15)	2,275(6)	C(6)—C(7)	1,502(8)	C(13)—C(14)	1,423(8)
Ir(1)—C(6)	2,112(5)	C(1)—C(2)	1,430(8)	C(7)—C(8)	1,536(8)	C(14)—C(15)	1,426(8)
Ir(1)—C(11)	2,271(5)	C(2)—C(3)	1,524(8)	C(8)—C(1)	1,536(8)	C(15)—C(11)	1,414(8)
Ir(1)—C(12)	2,207(6)	C(3)—C(4)	1,526(8)			C(15)—C(16)	1,508(9)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(2)—C(1)—C(8)	121,4(5)	C(4)—C(5)—C(6)	122,2(5)	C(15)—C(11)—C(12)	107,9(5)		
C(1)—C(2)—C(3)	122,7(5)	C(5)—C(6)—C(7)	123,1(5)	C(11)—C(12)—C(13)	107,5(5)		
C(2)—C(3)—C(4)	111,7(4)	C(6)—C(7)—C(8)	112,4(5)	C(12)—C(13)—C(14)	108,0(5)		
C(3)—C(4)—C(5)	112,4(4)	C(7)—C(8)—C(1)	111,0(5)	C(13)—C(14)—C(15)	108,4(5)		
				C(11)—C(15)—C(14)	107,9(6)		

2,253(27) Å); расстояние от атома иридия до плоскости $\text{C}_{11}\text{C}_{12}\text{C}_{13}\text{C}_{14}\text{C}_{15}$ составляет 1,90 Å; связи C—C в кольце имеют среднее значение 1,426(13) Å. Четыре расстояния Ir—C_{cod} отличаются незначительно, максимум на 0,03 Å, их среднее значение 2,114(13) Å; расстояние от атома иридия до плоскости $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_5\text{C}_6$ составляет 1,45 Å; сам лиганд циклооктадиена имеет конформацию *ванны*, в которой средние значения одинарных связей C—C составляют 1,526(13) Å, двойных — 1,432(4) Å; углы перегиба относительно плоскости $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_5\text{C}_6$ составляют около 152°. Плоскости фрагментов лигандов $\text{C}_{11}\text{C}_{12}\text{C}_{13}\text{C}_{14}\text{C}_{15}$ и $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_5\text{C}_6$ практически параллельны, угол между нормальными 1,9°.

На рис. 2 показан общий вид кристаллической структуры в направлении оси $Y(a)$ и на плоскость $(\bar{1}01)$ (b). В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодейст-

Рис. 1 (слева). Строение молекулы $\text{Sr}'\text{Ir}(\text{cod})$ Рис. 2 (справа). Проекция кристаллической структуры $\text{Sr}'\text{Ir}(\text{cod})$ на плоскость $(\bar{1}01)$

Некоторые характеристики для $\text{CpIr}(\text{cod})$ [9], $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{cod})$ и $\text{Cp}^{\text{Pr}}\text{Ir}(\text{cod})$ [10]

Соединение	Пр. гр.	$V/Z, \text{\AA}^3$	$\langle \text{Ir}-\text{C}_{\text{cod}} \rangle, \text{\AA}$	$\langle \text{Ir}-\text{C}_{\text{Cp}} \rangle, \text{\AA}$	$\text{Ir} \dots \text{Ir}, \text{\AA}$	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, \text{°C}$
$\text{CpIr}(\text{cod})$	$P2_1/c$	276,6	—	—	—	2,19	125,5—128,5 [11, 12]
$\text{Cp}'\text{Ir}(\text{cod})$	$P2_1/n$	286,5	2,114	2,253	5,608—8,075	2,199	38—40
$\text{Cp}^{\text{Pr}}\text{Ir}(\text{cod})$	$P2_1/n$	335,7	2,118	2,257	5,707—8,024	1,901	52

виями; минимальная оценка расстояний $\text{H} \dots \text{H}$ 2,32 \AA ; восемь кратчайших расстояний $\text{Ir} \dots \text{Ir}$ в структуре лежат в интервале 5,608—7,257 \AA .

В литературе приведены данные для двух соединений, совмещающих координацию металла циклопентадиенильным лигандом и циклооктадиеном: (циклопентадиенил)-(1,5-циклооктадиен) иридия(I), $\text{CpIr}(\text{cod})$ и (2-пропенил)-(1,5-циклооктадиен) иридия(I) $\text{Cp}^{\text{Pr}}\text{Ir}(\text{cod})$, для первого из которых представлено рентгенографическое исследование [9], для второго описана кристаллическая структура [10]. Некоторые данные для сравнения приведены в табл. 3. Параметры для всех трех комплексов очень близки, т.е. увеличение заместителя практически не приводит к изменению геометрических характеристик, однако существенным образом меняет физико-химические свойства (к примеру, температуру плавления).

Авторы выражают благодарность А.В. Алексею за проведение рентгенографического исследования, Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурного исследования, С.В. Ткачеву за снятие ЯМР спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handley J.R. // *Platinum Metals Rev.* – 1986. – **30**, N 1. – P. 12.
2. Leskela M., Aaltonen T., Hamalainen J. et al. In: *Proceedings of the Fifteenth International European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVI-15)*. – Bochum, Germany, 2005/Eds. A. Devi, R. Fischer, H. Parala, M.D. Allendorf, M.L. Hitchman. – USA, NJ: Electrochemical Society, 2005. – **2005-09**. – P. 545 – 554.
3. Igumenov I.K. // *J. de Physique IV*. – 1995. – **C5**. – P. 489.
4. Morozova N.B., Igumenov I.K., Isakova V.G., Shipachev V.A. // *Patent Euroasian*. – 1999. – P. 000402.
5. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Sysyov S.V. et al. // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2000. – **60**. – P. 489.
6. Исакова В.Г., Семянников П.П., Гранкин В.М., Игуменов И.К. // *Координац. химия*. – 1988. – **14**. – С. 57.
7. Sowa J.R., Angelici R.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 2537.
8. 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.
9. Pannetier G., Tabrizi D., Bonnaire R. // *J. Less Common Metals*. – 1971. – **24**. – P. 470.
10. Muller J., Stock R., Pickardt J. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1981. – **36**. – S. 1219.
11. Hoke J.B., Stern E.W., Murray H.H. // *J. Mater. Chem.* – 1991. – **1**, N 4. – P. 551.
12. Robinson S.D., Shaw B.L. // *J. Chem. Soc.* – 1965. – **4**. – P. 4997.