

УДК 546:93

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ Ir(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ  
K[Ir(phen)Cl<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O И (Me<sub>4</sub>N)[Ir(phen)Cl<sub>4</sub>]****С.А. Адонин<sup>1,2</sup>, П.А. Абрамов<sup>1,2</sup>, С.И. Усков<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: abramov@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 31 мая 2013 г.

Определена кристаллическая структура двух солей комплексного аниона [Ir(phen)Cl<sub>4</sub>]<sup>−</sup> с катионом K<sup>+</sup> (K[Ir(phen)Cl<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O, **1**) и Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ((Me<sub>4</sub>N)[Ir(phen)Cl<sub>4</sub>], **2**). Ион иридия(III) находится в искаженном октаэдрическом окружении из хлорид-анионов и бидентатного гетероциклического лиганда 1,10-фенантролина (phen). В формировании кристаллической структуры комплекса **1** решающую роль играют контакты K...Cl, в то время как в кристаллической структуре комплекса **2** доминируют стекинг-взаимодействия.

**Ключевые слова:** иридий, фенантролин, кристаллическая структура.**ВВЕДЕНИЕ**

Комплексы переходных металлов с 1,10-фенантролином, а также его производными являются "классическими" объектами изучения координационной химии, привлекая внимание исследователей с первой половины XX в. [1]. Среди них выделяются комплексы с благородными металлами, представляющие интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения благодаря своим выдающимся фотохимическим свойствам, которые могут быть использованы в различных областях. В настоящее время большая часть исследований посвящена биологической активности данных соединений, в том числе так называемой фотодинамической терапии [2–10], созданию на их основе сенсоров [11–16], люминесцентных материалов [17–21], а также их использованию в устройствах, связанных с преобразованием солнечной энергии [22–27].

С синтетической точки зрения особый интерес представляют комплексы, содержащие лишь один лиганд фенантролинового типа, поскольку они могут быть использованы в качестве исходных соединений для получения смешаннолигандных комплексов. О получении комплексов [M(phen)X<sub>4</sub>]<sup>−</sup> (M = Rh, Ir, X = Cl, Br) впервые сообщалось в 1960 г., на тот момент характеристика данных соединений ограничивалась данными элементного анализа, ИК спектроскопии и спектрофотометрии [28, 29]. Позже была опубликована работа, в которой обсуждался синтез широкого ряда комплексов Rh и Ir с phen и 2,2'-бипиридиллом (bipy), а также данные РФА и ЯМР [30]. Следующая статья, посвященная этой тематике, появилась лишь 17 лет спустя [31], помимо различных новых аспектов химии данных соединений она содержала сведения о кристаллической структуре нейтрального комплекса Ir(IV) [Ir(phen)Cl<sub>4</sub>], полученного окислением анионного комплекса Ir(III) в жестких условиях. О структуре монофенантролиновых комплексов Ir(III) до настоящего времени не сообщалось.

В настоящей работе нами были выделены соли комплексного аниона [Ir(phen)Cl<sub>4</sub>]<sup>−</sup> с ионами K<sup>+</sup> (**1**) и Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (**2**), строение которых было изучено методом РСА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный комплекс  $(\text{NH}_4)[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]$  был получен по методике, описанной в литературе [30]. Другие реагенты были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

**Получение  $\text{K}[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]$  (2).** 50 мг (0,1 ммоль)  $(\text{NH}_4)[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]$  растворяли в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . К раствору при перемешивании добавляли 150—200 мкл насыщенного раствора  $\text{KCl}$  (1) или  $\text{Me}_4\text{NBr}$  (2). При выдерживании раствора в течение суток образуются желтые кристаллы 1 или 2 соответственно, пригодные для РСА.

1. ИК (4000—400  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3054 (ср), 1607 (ср), 1578 (ср), 1514 (сл), 1488 (сл), 1428 (с), 1342 (сл), 1150 (сл), 1039 (сл), 950 (сл), 849 (ос), 782 (ср), 715 (с), 525 (ср). Вычислено, % для  $\text{KIrC}_{12}\text{N}_2\text{H}_{10}\text{OCl}_4$ : С 25,2, Н 1,8, N 4,9. Найдено, %: С 24,9, Н 1,4, N 4,5.

2. ИК (4000—400  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3029 (ср), 2958 (сл), 2927 (ср), 2857 (сл), 1626 (ср), 1578 (сл), 1513 (сл), 1489 (с), 1428 (с), 1342 (сл), 1152 (сл), 955 (ср), 850 (ос), 782 (с), 717 (с), 524 (ср). Вычислено, % для  $\text{IrC}_{16}\text{N}_3\text{H}_{20}\text{Cl}_4$ : С 32,7, Н 3,4, N 7,1. Найдено, %: С 32,2, Н 3,2, N 6,8.

Т а б л и ц а 1

## Детали рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	1	2
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{IrKN}_2\text{O}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{IrN}_3$
$M_r$	571,32	588,35
Сингония, ПГС	Триклинная, $P\bar{1}$	
Температура, К	150	150
$a, b, c, \text{Å}$	7,6687(6), 8,6308(6), 12,4444(11)	8,5734(10), 8,7220(11), 13,5330(17)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90,091(2), 92,236(2), 104,275(2)	91,628(3), 99,965(3), 105,745(3)
$V, \text{Å}^3$	797,56(11)	956,3(2)
$Z$	2	2
$F(000)$	536	564
Тип излучения	$\text{MoK}\alpha$	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	9,30	7,54
Размер кристалла, мм	0,08×0,06×0,02	0,08×0,08×0,03
Дифрактометр	Bruker Apex Duo diffractometer	
Коррекция поглощения	Multi-scan SADABS (Bruker-AXS, 2004)	
$T_{\min}$ и $T_{\max}$	0,523 и 0,836	0,584 и 0,805
Число измер. / независ. / набл. [ $I > 2\sigma(I)$ ] рефлексов	7130 / 3640 / 3144	8361 / 4384 / 3537
$R_{\text{int}}$	0,033	0,041
$\theta, \text{град.}$	$\theta_{\max} = 27,5$ и $\theta_{\min} = 1,6$	$\theta_{\max} = 27,7$ и $\theta_{\min} = 1,5$
Пределы по $h, k, l$	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 10,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11,$ $-17 \leq l \leq 17$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,031, 0,064, 1,03	0,041, 0,087, 1,01
Число независимых рефлексов / параметров / ограничений	3640 / 190 / 0	4384 / 217 / 0
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,015P)^2 + 3,3551P]$ где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0394P)^2]$ где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}$ и $\Delta\rho_{\min}, \text{e}^{\text{Å}}^{-3}$	0,92 и -1,16	2,08 и -1,09

Примечание. Использованные программы: APEX2 (Bruker-AXS, 2004), SAINT (Bruker-AXS, 2004), SHELXS97 (Sheldrick, 1998), SHELXL97 (Sheldrick, 1998), SHELXTL (Bruker-AXS, 2004), CIFTAB-97 (Sheldrick, 1998).

**РСА.** Детали рентгеновских экспериментов для комплексов **1** и **2** приведены в табл. 1. Данные получены на монокристалльном дифрактометре Bruker Apex DUO с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) методом  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов при 150 К. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [32]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [33]. Атомы водорода молекулы воды в комплексе **1** не были локализованы. Координаты атомов депонированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами 923269 и 923270 и доступны по запросу <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$  с 1,10-фенантролином в подкисленном водном растворе при нагревании приводит к кристаллизации красных кристаллов  $(\text{phenH})[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]$  [30]. Эта соль нерастворима в воде даже при кипячении. Однако при нагревании ее в различных основных растворах можно проводить обмен катионов. Так, например, кипячение в крепком горячем растворе КОН приводит только к изменению окраски осадка с красного на оранжевый, но окраска самого раствора практически не появляется. При охлаждении раствора из него кристаллизуются бесцветные кристаллы фенантролина, которые легко можно отмыть при помощи спирта. Нагревание  $(\text{phenH})[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]$  в растворе аммиака приводит к постепенному окрашиванию раствора в желтый цвет, из которого при охлаждении вырастают красные кристаллы аммонийной соли и бесцветные кристаллы фенантролина, которые можно удалить с помощью спирта. Кроме того,  $[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$  может быть переведен в раствор  $\text{CH}_3\text{CN}$  при использовании различных аминов в качестве депротонирующего агента в данном органическом растворителе. Так, при использовании стехиометрического количества  $\text{NEt}_3$  получена соответствующая соль  $(\text{Et}_3\text{NH})^+ \times [\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ , которая была использована для реакции с гексаметилдисилтианом  $(\text{SiMe}_3)_2\text{S}$ . Ожидалось, что в мягких условиях произойдет отрыв хлорид-аниона и сборка различных сульфидных полиядерных комплексов за счет высокой энергии связи  $\text{Si}-\text{Cl}$ . Однако  $[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$  в данных условиях остается инертным к сульфидирующему реагенту, о чем свидетельствует отсутствие изменения окраски, поскольку сульфидные комплексы иридия окрашены в коричневый или темно-красный цвет.

Комплексный катион  $[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$  может выступать в качестве источника фрагмента  $\{\text{Ir}(\text{phen})\}^{3+}$  для внедрения его в структуры различных полиоксометалатов — полиядерных металл-оксидных комплексов, которые в современной неорганической химии являются ключевым направлением развития [34, 35]. Комплексы с благородными металлами особенно привлекают внимание в связи с их активностью в каталитических процессах и особенно в процессе фотокаталитического разложения воды [36, 37]. Мы попытались инкорпорировать фрагмент  $\{\text{Ir}(\text{phen})\}^{3+}$  в структуру полиоксометалата в высокотемпературной реакции  $(\text{NH}_3)[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]$  и  $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  [38]. Однако при кристаллизации из полученного желтого раствора с добавлением  $\text{CsCl}$  были выделены кристаллы  $\text{Cs}_8[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [39] и  $\text{K}[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**).

Основные геометрические характеристики комплексного аниона  $[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$  (рис. 1) в кристаллических структурах комплексов **1** и **2** приведены в табл. 2 и 3. Ион иридия(III) имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное четырьмя хлоридными лигандами и бидентатным гетероциклическим лигандом 1,10-фенантролином. В структуре комплекса **1** коорди-

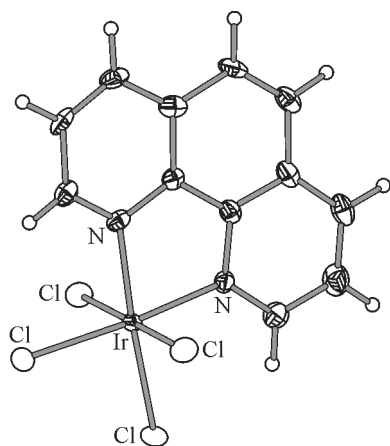


Рис. 1. Строение  $[\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры (Å, град.) для **1**

Ir1—C11	2,3612(15)
Ir1—C12	2,3641(15)
Ir1—C13	2,3562(15)
Ir1—C14	2,3467(16)
Ir1—N11	2,035(5)
Ir1—N12	2,037(5)
N11—Ir1—C11	175,70(15)
N11—Ir1—C12	94,35(15)
N11—Ir1—C13	89,29(14)
N11—Ir1—C14	91,32(14)
N12—Ir1—C11	94,91(14)
N12—Ir1—C12	175,27(15)
N12—Ir1—C13	90,18(14)
N12—Ir1—C14	90,74(14)
N11—Ir1—N12	80,9(2)

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры (Å, град.) для **2**

Ir1—N1	2,016(5)
Ir1—N2	2,028(5)
Ir1—C11	2,3405(19)
Ir1—C12	2,3598(18)
Ir1—C13	2,3609(18)
Ir1—C14	2,3783(17)
N1—Ir1—N2	81,1(2)
N1—Ir1—C11	88,19(16)
N1—Ir1—C12	94,53(16)
N1—Ir1—C13	89,53(16)
N1—Ir1—C14	175,73(16)
N2—Ir1—C11	90,03(16)
N2—Ir1—C12	175,58(16)
N2—Ir1—C13	89,34(16)
N2—Ir1—C14	94,74(16)

нированные хлоридные лиганды образуют контакты с катионами калия (3,154(3)—3,677(3) Å) (рис. 2), в координационной сфере которого находится дополнительная молекула воды (расстояние K—O = 2,672(7) Å). Учитывая эти контакты и дополнительную молекулу воды, КЧ катиона калия равно 7. За счет контактов K...Cl в структуре комплекса **1** наблюдается формирование цепочечных ассоциатов, ориентированных вдоль кристаллографической оси *a*.

В кристаллической структуре комплекса **2** в силу присутствия органического катиона взаимодействия катион—анион носят менее выраженный характер по сравнению с контактами K...Cl в структуре комплекса **1**. Этот факт приводит к появлению стекинг-взаимодействий между  $\pi$ -системами фенантролиновых лигандов (рис. 3), отсутствующих в кристаллической структуре **1**.

ИК спектр соединений **1** и **2** содержит полосы, отвечающие координированному 1,10-фенантролину [40].

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.В37.21.0820.

Авторы благодарят проф. М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) за интерес к работе.

С.А. Адонин благодарит Президента РФ за предоставленную стипендию.

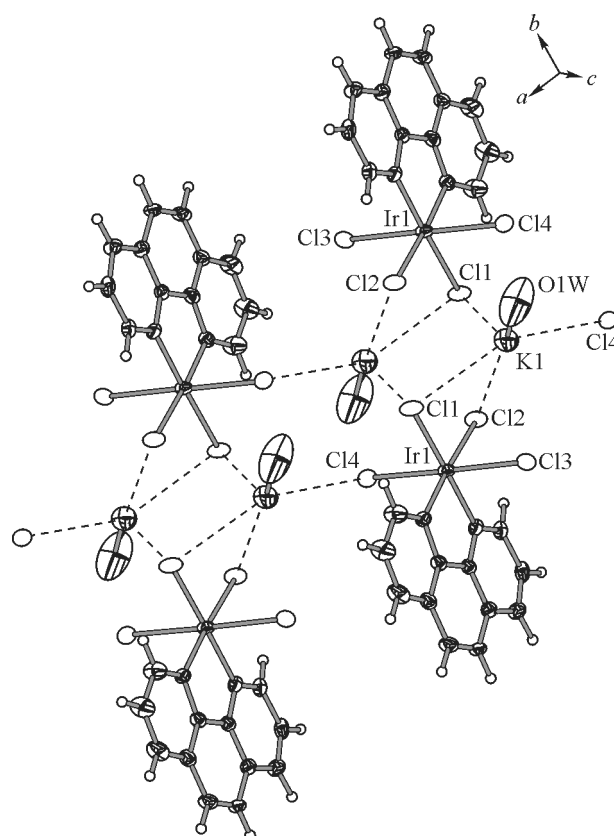


Рис. 2. Близкие контакты K...Cl в кристаллической структуре комплекса **1**

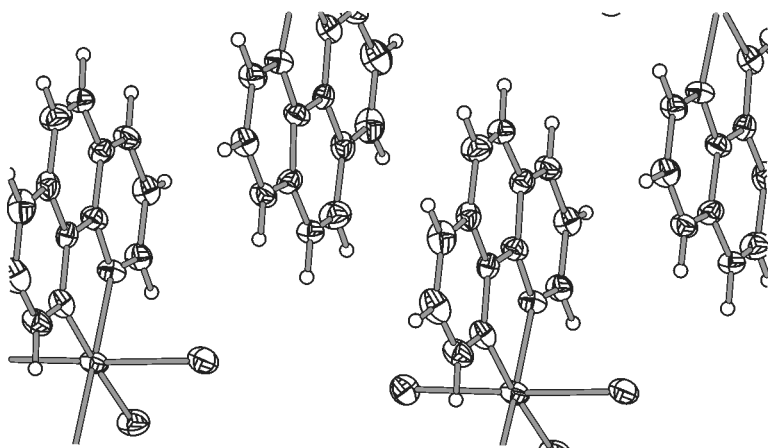


Рис. 3. Формирование стекиннг-взаимодействий в кристаллической структуре комплекса **2**

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brandt W.W., Dwyer F.P., Gyarfac E.C. // *Chem. Rev.* – 1954. – **54**. – P. 959.
2. Joyce L.E., Aguirre J.D., Angeles-Boza A.M. et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – **49**. – P. 5371.
3. Garner R.N., Joyce L.E., Turro C. // *Inorg. Chem.* – 2011. – **50**. – P. 4384.
4. Sathyaraj G., Kiruthika M., Weyermüller T. et al. // *Dalton Trans.* – 2012. – **41**. – P. 8460.
5. Sun J., An Y., Zhang L. et al. // *J. Inorg. Biochem.* – 2011. – **105**. – P. 149.
6. Perrier S., Mugeniwabagara E., Kirsch-De Mesmaeker A. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – **131**. – P. 12458.
7. Pedras B., Batista R.M.F., Tormo L. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – **381**. – P. 95.
8. Nazif M.A., Rubbiani R., Alborzonia H. et al. // *Dalton Trans.* – 2012. – **41**. – P. 5587.
9. Ali Ezadyar S., Kumbhar A.S., Kumbhar A.A. et al. // *Polyhedron.* – 2012. – **36**. – P. 45.
10. Xu H., Zhu Q.-Q., Lu J. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2010. – **13**. – P. 711.
11. Payne S.J., Fiore G.L., Fraser C.L. et al. // *Anal. Chem.* – 2010. – **82**. – P. 917.
12. Lin Q.-T., Pei L.-M., Xu W.-C. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – **16**. – P. 104.
13. Nam H., Jeong M., Sohn O.-J. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – **10**. – P. 195.
14. Saha D., Das S., Mardanya S. et al. // *Dalton Trans.* – 2012. – **41**. – P. 8886.
15. McGee K.A., Marquardt B.J., Mann K.R. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**. – P. 9143.
16. Khatua S., Samanta D., Bats J.W. et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**. – P. 7075.
17. Dragonetti C., Righetto S., Roberto D. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – **361**. – P. 4070.
18. Zammit E.M., Barbante G.J., Carlson B. et al. // *Analyst.* – 2012. – **137**. – P. 2766.
19. Schnuriger M., Richter M.M., Carlson B. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – **378**. – P. 202.
20. Samy N.A., Alexander V. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – **384**. – P. 247.
21. Jones H., Newell M., Metcalfe C. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2001. – **4**. – P. 475.
22. Hesterberg T.W., Yang X., Holliday B.J. // *Polyhedron.* – 2010. – **29**. – P. 110.
23. Mongelli M.T., Brewer K.J. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – **9**. – P. 877.
24. Robson K.C.D., Koivisto B.D., Yella A. et al. // *Inorg. Chem.* – 2011. – **50**. – P. 5494.
25. Warren J.T., Johnston D.H., Turro C. // *Inorg. Chem. Commun.* – 1999. – **2**. – P. 354.
26. O'Regan B., Gra tzel M. // *Nature.* – 1991. – **353**. – P. 737.
27. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L. et al. // *Chem. Rev.* – 2010. – **110**. – P. 6595.
28. Chiswell B., Livingstone S.E. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – **26**. – P. 47.
29. McKenzie E.D., Plowman R.A. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – **32**. – P. 199.
30. Broomhead J.A., Grumley W. // *Inorg. Chem.* – 1971. – **10**. – P. 2002.
31. Cipriano R.A., Hanton L.R., Levason W. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – **1988**. – P. 2483.
32. Sheldrick G.M. SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker AXS (1990–2007).
33. Sheldrick G.M. SHELXTL, Programs for structure solution and refinement, Bruker AXS (1990–2007).
34. Cronin L., Müller A. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7333.
35. Cadot E., Sokolov M.N., Fedin V.P., Simonnet-Jégat C., Floquet S., Sécheresse F. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7335.
36. Lu H., Geletii Yu.V., Zhao C., Vickers J.W., Zhu G., Luo Zh., Song J., Lian T., Musaev D.G., Hill C.L. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7572.
37. Huang P., Qin C., Su Zh.-M., Xing Y., Wang X.-L., Shao K.-Zh., Lan Y.-Q., Wang E.-B. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2012. – **134**. – P. 14004.
38. Klemperer W.G. // *Inorg. Synth.* – 1990. – **27**. – P. 89.
39. Hartl H., Hubert V. // *Acta Crystallogr. C.* – 1996. – **52**. – P. 757.
40. Reiher M., Brehm G., Schneider S. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**. – P. 734.