

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.893:547.4223:541.6:543.573

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
(1,1,1-ТРИФТОР-4-МЕТИЛИМИНОПЕНТАНОАТО-2)(ЦИКЛООКТАДИЕН-1,5)ИРИДИЯ(I)К.И. Караковская^{1,2}, Е.С. Викулова¹, 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 31 июля 2017 г.

Впервые синтезирован смешаннолигандный комплекс иридия(I) с имино-производным несимметричного β-дикетона — [Ir(cod)(Mei-tfac)] (cod = C₈H₁₂, циклооктадиен-1,5; Mei-tfac = CF₃C(O)CHC(NMe)CH₃, 1,1,1-трифтор-4-метилиминопентаноато-2). Соединение получено взаимодействием [Ir(cod)Cl]₂ с β-иминокетонатом натрия в диэтиловом эфире в инертной атмосфере и охарактеризовано методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплекс имеет молекулярное строение. Координационным окружением иридия является искаженный квадрат; длины связей Ir—O и Ir—N составляют 2,031(1) и 2,086(2) Å соответственно, среднее расстояние Ir—C' = 1,994(8) Å (C' — центр C=C связи cod лиганда), хелатный угол NIrO составляет 91,30(6)°, величина угла C'IrC' = 87,63°. В кристаллической упаковке можно выделить димеры, образованные за счет слабых водородных F...H—C взаимодействий. Методом термогравиметрии исследованы термические свойства комплекса. Соединение переходит в газовую фазу в интервале температур 150—260 °C (потеря массы 93,5 %) и характеризуется меньшей летучестью по сравнению с β-дикетонатным аналогом [Ir(cod)(tfac)] (tfac = CF₃C(O)CHC(O)CH₃, 1,1,1-трифторпентандионато-2,4).

DOI: 10.26902/JSC20170721

Ключевые слова: иридий(I), β-иминокетонаты, циклооктадиен, МОСVD прекурсор, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

Летучие β-дикетонатные комплексы иридия (L = R'C(O)CHC(O)R'') на протяжении последних 40 лет используются в качестве предшественников для получения функциональных иридий-содержащих пленочных материалов методами химического газофазного осаждения [1—6]. За это время проведено подробное исследование соединений данного класса: разработаны эффективные методики синтеза хелатов Ir(III) [7, 8] и смешаннолигандных комплексов Ir(I) с циклооктадиеном-1,5 (cod) [9—12] или карбонилами [13, 14], изучено влияние на структуру и термические свойства как комбинаций различных терминальных заместителей R' и R'' — алкильных (Me, ^tBu), фторированных (CF₃), ароматических (Ph) [10—12, 14, 15], так и замещения атомов водорода в γ-положении на галоген на примере ацетилацетонатных производных Ir(III) [8]. Вместе с тем ближайшие аналоги β-дикетонатов — летучие β-иминокетонатные комплексы (iL = R'C(NR)CHC(O)R'') — остаются практически неизученными, несмотря на то, что данные лиганды обладают большими возможностями для управления термическими свойствами соединений (за счет варьирования заместителя R при атоме азота [16]) и более

высокой реакционной способностью (в частности, в реакциях пирогидролита), что востребовано в прецизионных процессах атомного послыонного роста (ALD) [17, 18]. Однако на данный момент для летучих β -иминокетонатных производных иридия(III) не предложены эффективные способы получения. В случае соединений иридия(I), несмотря на отсутствие таких синтетических ограничений, к настоящему времени описано только три смешаннолигандных комплекса с производными гексафторацетилацетона $[\text{Ir}(\text{Q})(\text{Ri-hfac})]$ ($\text{Ri-hfac} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NR})\text{CF}_3$; $\text{Q} = \text{cod}$, $\text{R} = \text{Et}$; $\text{Q} = 2\text{CO}$, $\text{R} = \text{Et}$, ^nPr), причем их кристаллические структуры не исследованы [19, 20].

В рамках развития химии β -иминокетонатов иридия и в аспекте современной тенденции к уменьшению содержания фтора в летучем предшественнике [21] нами впервые синтезирован комплекс иридия(I) с имино-производным несимметричного β -дикетона — трифторацетилацетона (Htfac) — $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})]$ **1** ($\text{Mei-tfac} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NMe})\text{CH}_3$). В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного и термогравиметрического исследования данного соединения в сравнении с его β -дикетонатным аналогом $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$ **2** ($\text{tfac} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$) [12].

Экспериментальная часть. Элементный CHNF анализ выполнен в НИОХ СО РАН по методикам [22, 23], ошибки определения элементов не превышают 0,5%. ИК спектр (таблетки с KBr) снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375—4000 cm^{-1} . ЯМР спектры записывали на спектрометре Bruker Avance 500 (^1H : 500,129 МГц, ^{13}C : 125,757 МГц) для раствора вещества в CDCl_3 . Химические сдвиги (δ , ppm) отнесены к сигналам растворителя ($\delta_{\text{H}} = 7,26$, $\delta_{\text{C}} = 77,7$ для CDCl_3). Исследования методом термогравиметрии (ТГ) проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris (масса навески 10 ± 1 мг, He (30,0 мл/мин), открытый тигель Al_2O_3 , 10 град./мин). Температуру плавления определяли визуальным методом на столике Кофлера.

β -Иминокетон HMei-tfac получали по методике [24] взаимодействием 40%-го раствора метиламина (2,0 мл, 23,0 ммоль) с Htfac (3,0 мл, 22,0 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при температуре 0 °С. Продукт очищали перекристаллизацией из гептана. Выход 90% (3,34 г, 20,0 ммоль). $T_{\text{пл}} = 54\text{—}56$ °С. Элементный анализ (мас.%) для $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_3\text{ON}$ вычислено: С 43,1, Н 4,8, N 8,4, F 34,1; найдено: С 43,2, Н 4,7, N 8,4, F 34,0. β -Иминокетонат натрия получали согласно методике [25] путем взаимодействия HMei-tfac (0,69 г, 4,10 ммоль) с Na_2CO_3 (0,87 г, 8,20 ммоль) в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали 30 мин при комнатной температуре, после чего сушили в выпарительной чашке на воздухе. Выход 80% (0,62 г, 3,28 ммоль).

Синтез комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})]$ **1** проводили в аппаратуре Шленка по модифицированной методике [12]. Суспензию $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0,86 г, 1,28 ммоль) и β -иминокетоната натрия (0,48 г, 2,56 ммоль) в диэтиловом эфире (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч, после чего отгоняли растворитель в вакууме. Продукт экстрагировали гексаном, отделяли от осадка NaCl на стеклянном пористом фильтре и сушили в вакууме. Комплекс очищали методом вакуумной сублимации (80—100 °С, $5 \cdot 10^{-2}$ Торр). Выход 70% (0,84 г, 1,79 ммоль). $T_{\text{пл}} = 126\text{—}128$ °С. Элементный анализ (мас.%) для $\text{IrC}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{ON}$ вычислено: С 36,1, Н 4,0, N 3,0, F 12,7, найдено: С 36,0, Н 4,1, N 3,0, F 12,2. ИК спектр, cm^{-1} : 398, 782, 900, 1137, 1155, 1175, 1307, 1619, 2838, 2884, 2915, 2996. ^1H ЯМР δ , м.д.: 1,72 м (2H, endo- CH_2), 1,79 м (2H, endo- CH_2), 2,11 с (3H, CH_3), 2,21 м (2H, exo- CH_2), 2,35 м (2H, exo- CH_2), 3,17 с (3H, NCH_3), 3,63 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$, cod), 4,30 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$, cod), 5,65 с (1H, C_γH , Mei-tfac). ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 24,9 с (CH_3), 29,3 с (CH_2), 32,9 с (CH_2), 40,1 с (NCH_3), 57,8 с, 68,3 с ($\text{CH}=\text{CH}$, cod), 98,6 с (C_γH , Mei-tfac), 120,1 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C,F}} = 281$ Гц), 159,2 кв ($\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $^2J_{\text{C,F}} = 33$ Гц), 168,4 с ($\text{C}(\text{N})\text{CH}_3$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Карра Apex2 DUO, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора при температуре 150,0(2) К. Интенсивности отражений измерены методом θ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе

SADABS [26]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXTL [27]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Расчет плотности кристаллической упаковки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнен с использованием пакета программ Olex2 [28]. Кристаллографические данные: триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8,7255(3)$, $b = 8,8480(3)$, $c = 9,5345(3)$ Å, $\alpha = 75,6790(10)$, $\beta = 80,3150(10)$, $\gamma = 80,6990(10)^\circ$, $V = 697,48(4)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,221$ г/см³, $\mu = 9,600$ мм⁻¹. Всего измерено 9850 отражений в области съемки θ от 2,225 до 33,666°, из которых 4698 независимых и 4444 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0173$, $wR_2 = 0,0348$ по наблюдаемым и $R_1 = 0,0155$, $wR_2 = 0,0342$ по независимым рефлексам. Структура внесена в Кембриджский банк структурных данных под номером 1564783.

Результаты и их обсуждение. Соединение [Ir(cod)(Mei-tfac)] **1** получали в инертной атмосфере в аппаратуре Шленка взаимодействием [Ir(cod)Cl]₂ с β -иминокетонатом натрия в диэтиловом эфире по методике синтеза аналогичных комплексов иридия с фторированными β -дикетонатными лигандами [12]. При нормальных условиях соединение **1** представляет собой порошок желтого цвета, стабильный при хранении на воздухе.

Методом PCA показано, что кристаллическая структура **1** образована мономерными комплексными молекулами. Строение молекулы **1** изображено на рис. 1, а и подобно описанным ранее для β -дикетонатных комплексов [Ir(cod)(L)] [11, 12, 29]: реализуется координационный узел IrON(C')₂ (C' — центры C=C связей cod лиганда). Длина связи Ir—O (2,031(1) Å) несколько меньше таковой в случае Ir—N (2,086(2) Å), среднее расстояние Ir—C' составляет 1,994(8) Å, величины углов NIrO и C'IrC' равны 91,30(6) и 87,6° соответственно. Таким образом, координационное окружение центрального атома представляет собой искаженный квадрат, в котором атом иридия выступает из плоскости C'ONC' на 0,034 Å. Угол перегиба хелатного β -иминокетонатного цикла по линии ON составляет 6,92°.

В кристаллической упаковке можно выделить образование димеров за счет двух пар слабых водородных взаимодействий F...H—C между атомами фтора одной молекулы и CH₃-замес-

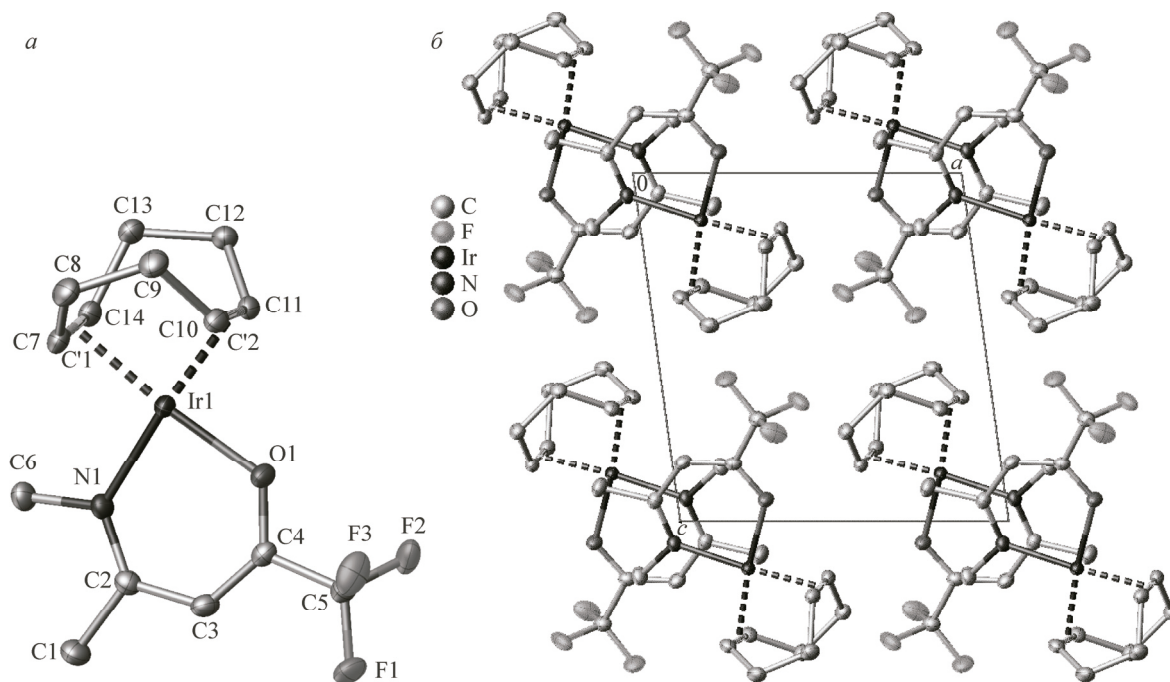
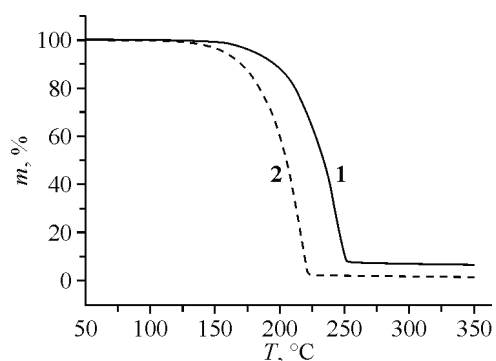


Рис. 1. Строение молекулы [Ir(cod)(Mei-tfac)] **1** (а) и упаковка молекул в кристалле (б). Атомы водорода не отображены с целью упрощения рисунка. Эллипсоиды тепловых смещений показаны с 50%-ой вероятностью

Рис. 2. Кривые потери массы комплексов [Ir(cod)(Mei-tfac)] — **1** и [Ir(cod)(tfac)] — **2** (He, 10 град./мин)



тителем при атоме азота ($d(\text{F}3\dots\text{C}6^i) = 3,157 \text{ \AA}$, $i = (2-x, -y, 2-z)$) и CH_2 -группой лиганда cod ($d(\text{F}1\dots\text{C}8^i) = 3,490 \text{ \AA}$) соседней. Плоскости хелатных циклов в димере параллельны с расстоянием между ними $3,995 \text{ \AA}$ (смещение центров металлоциклов $0,910 \text{ \AA}$), кратчайшее расстояние между атомами иридия равно $6,165 \text{ \AA}$. Димеры упакованы в стопки в направлении оси b , которые, в свою очередь, уложены по псевдокубическому мотиву (см. рис. 1, б). Кратчайшие расстояния Ir...Ir между димерами в одной стопке составляет $6,235 \text{ \AA}$, между стопками — $8,726 \text{ \AA}$ и $9,535 \text{ \AA}$ в направлениях a и c соответственно, смещение центра металлоциклов соседних димеров в стопке $3,854 \text{ \AA}$.

При сравнении строения β -иминокетонатного комплекса [Ir(cod)(Mei-tfac)] **1** с β -дикетонатным аналогом [Ir(cod)(tfac)] **2** [12] установлено, что, кроме закономерного увеличения длины связи при замене донорного атома, рассматриваемая модификация лиганда не приводит к существенному изменению геометрических параметров координационного узла: расстояния Ir—O и Ir—C' отличаются на $0,02 \text{ \AA}$, различие в величинах хелатного угла и угла C'IrC' не превышает 1° . Вместе с тем пространственная деформация молекулы в случае β -иминокетонатного лиганда более выражена: в комплексе **2** хелатный металлоцикл практически плоский (угол перигиба $1,06^\circ$) и отклонение атома иридия из плоскости координационного квадрата в 2 раза меньше ($0,015 \text{ \AA}$).

При этом модификация лиганда привносит существенное изменение в упаковку молекул в кристалле. Так, в структуре β -дикетонатного производного **2** реализуется стопочный мотив упаковки за счет шести слабых водородных взаимодействий между соседними молекулами. При этом расстояния Ir...Ir в стопках составляют $6,031$ и $6,185 \text{ \AA}$, расстояния между плоскостями металлоциклов и смещение центра металлоциклов не превышают $3,596$ и $1,558 \text{ \AA}$ соответственно. Такое расположение параллельных металлоциклов позволяет предположить наличие между ними взаимодействий стекингвого типа [30]. Таким образом, введение группы N—CH₃ в хелатный лиганд (комплекс **1**) приводит к разбиению бесконечной стопки на димеры и уменьшению количества водородных контактов на молекулу (4 F...H—C). При этом минимальные расстояния Ir...Ir между стопками в случае β -иминокетонатного комплекса **1** существенно меньше ($8,726$ в сравнении с $9,733 \text{ \AA}$ в структуре **2**), таким образом, плотность упаковки рассматриваемых комплексов оказывается сопоставимой (67,8 и 65,9 % для соединений **1** и **2** соответственно).

Термические свойства **1** исследованы методом термогравиметрии. На кривой дифференциально-термического анализа наблюдается эндотермический пик при $128 \text{ }^\circ\text{C}$, который отнесен к процессу плавления в соответствии с данными, полученными визуальным методом на столике Кофлера ($126\text{—}128 \text{ }^\circ\text{C}$). Следует отметить, что температура плавления комплекса **1** существенно выше, чем у его β -дикетонатного аналога **2** ($110 \text{ }^\circ\text{C}$ [12]). Кривые потери массы комплексов **1** и **2** приведены на рис. 2. В идентичных условиях экспериментов соединения испаряются практически количественно, однако β -иминокетонатный комплекс обладает несколько меньшей термической стабильностью: остаток массы составляет 6,5 и 1,9 % для **1** и **2** соответственно. При этом β -дикетонатное производное **2** характеризуется большей летучестью: температура 50 % потери массы **1** ($234 \text{ }^\circ\text{C}$) < **2** ($206 \text{ }^\circ\text{C}$).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (стипендия СП-3215.2016.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М., Сагалович В.В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1974. (Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Krivoruchko V.M., Salagovich V.V. Crystallization of Refractory Metals from Gas Phase. – Moscow: Atomizdat, 1974.)
2. Garcia J.R.V., Goto T. // Mater. Trans. – 2003. – **44**, N 9. – P. 1717.
3. Vasilyev V.Y., Morozova N.B., Basova T.V., Igumenov I.K., Hassan A. // RSC Adv. – 2015. – **5**, N 41. – P. 32034.
4. Mattinen M., Hämäläinen J., Gao F., Jalkanen P., Mizohata K., Räisänen J., Puurunen R.L., Ritala M., Leskelä M. // Langmuir. – 2016. – **32**, N 41. – P. 10559.
5. Yan X., Ai T., Su X., Wang Z., Sun G., Zhao P. // MATEC Web Conf. – 2016. – **43**. – P. 1002.
6. Vikulova E.S., Kal'nyi D.B., Shubin Y.V., Kokovkin V.V., Morozova N.B., Hassan A., Basova T.V. // Appl. Surf. Sci. – 2017. – **425**. – P. 1052.
7. Игуменов И.К., Исакова В.Г., Морозова Н.Б., Шипачев В.А. Способ получения трис-β-дикетонатов редких платиновых металлов, Патент РФ 96116612/256 1998. (Igumenov I.K., Isakova V.G., Morozova N.B., Shipachev V.A., The method of preparation of rare metal tris-β-diketonates, EAN Pat. 000402, 1999.)
8. Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K. // Polyhedron. – 2000. – **19**, N 9. – P. 1097.
9. Davignon L.L., Dereigne A., Bonnaire R., Manoli J.M. // J. Less Common Met. – 1971. – **25**. – P. 75.
10. Gerfin T., Hilg W.J., Atamny F., Dahmen K.H. // Thin Solid Films. – 1994. – **241**, N 1-2. – P. 352.
11. Xu C., Baum T.H., Rheingold A.L. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 9. – P. 2329.
12. Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Karakovskaya K.I., Piryazev D.A., Turgambaeva A.E., Morozova N.B. // J. Coord. Chem. – 2016. – **69**, N 15. – P. 2281.
13. Bonati F., Ugo R. // J. Organomet. Chem. – 1968. – **11**. – P. 341.
14. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Stabnikov P.A., Bessonov A.A., Zherikova K.V., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – **96**, N 1. – P. 261.
15. Morozova N.B., Gelfond N.V., Igumenov I.K. In: Iridium: Occurrence, Characteristics and Applications / Eds. C. Fukui and M. Ono. – New York: Nova Science Publishers, 2012. – P. 1 – 39.
16. O'Donoghue R., Peeters D., Rogalla D., Becker H.W., Rechmann J., Henke S., Winter M., Devi A. // Dalton Trans. – 2016. – **45**, N 47. – P. 19012.
17. Lee I. In: Focus on Organometallic Chemistry Research / Ed. M.A. Cato. – New York: Nova Science Publishers, 2005. – P. 133 – 145.
18. Peeters D., Sadlo A., Lowjaga K., Mendoza Reyes O., Wang L., Mai L., Gebhard M., Rogalla D., Becker H.-W., Giner I., Grundmeier G., Mitoraj D., Grafen M., Ostendorf A., Beranek R., Grundmeier G. // Adv. Mater. Interfaces. – 2017. – P. 1700155. – DOI: 10.1002/admi.201700155/
19. Chen Y.L., Liu C.S., Chi Y., Carty A.J., Peng S.M., Lee G.H. // Chem. Vapor Depos. – 2002. – **8**, N 1. – P. 17.
20. Chen Y.L., Hsu C.C., Song Y.H., Chi Y., Carty A.J., Peng S.M., Lee G.H. // Chem. Vapor Depos. – 2006. – **12**, N 7. – P. 442.
21. Thurier C., Doppelt P. // Coord. Chem. Rev. – 2008. – **252**, N 1. – P. 155 – 169.
22. Фадеева В.П., Морякина И.М. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. – 1981. – **6**. – С. 113.
23. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. – 2008. – **63**. – P. 1094.
24. Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 4. – С. 706. (Baidina I.A., Stabnikov P.A., Vasiliev A.D., Gromilov S.A., Igumenov I.K. // J. Struct. Chem. – 2004. – **45**, N 4. – P. 671 – 677.)
25. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Kuratieva N.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. // J. Coord. Chem. – 2013. – **66**, N 13. – P. 2235.
26. 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.
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.K. // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – **42**, N 2. – P. 339.
29. Tucker P.A. // Acta Crystallogr. B. – 1981. – **37**. – P. 1113.
30. Sredojević D.N., Tomić Z.D., Zarić S.D. // Cryst. Growth Des. – 2010. – **10**, N 9. – P. 3901.