

На правах рукописи

ПИРЯЗЕВ Дмитрий Александрович

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Co(III) И Ir(III)
С β -ДИКЕТОНАТ-ИОНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Громилов Сергей Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, директор
Института химических и нефтегазовых технологий,
заслуженный работник высшей школы РФ
Черкасова Татьяна Григорьевна
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово

кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры
Сомов Николай Викторович
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
г. Нижний Новгород

Ведущая организация:

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «27» марта 2019 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «31» января 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. На протяжении долгого времени β -дикетонатные координационные соединения металлов привлекают внимание исследователей необычными химическими свойствами, в том числе стабильностью и высокой летучестью. В обзорах Л.М. Школьниковой [1] и М.А. Порай-Кошица [2] были проанализированы способы координации β -дикетонат-ионов. Показано, что характерной чертой β -дикетонат-ионов является способность координироваться к атому металла различными способами. Важное свойство β -дикетонов - способность к таутомерии, которая реализуется за счет подвижности атома водорода, находящегося между карбонильными группами. Кето-енольная таутомерия β -дикетонов позволяет им образовывать электронейтральные комплексные соединения с металлами, которые координируют бидентатные β -дикетонат-ионы. Основным подходом при получении новых соединений является вариация концевых заместителей. В последнее время синтетиков привлекают не только комплексные соединения с β -дикетонат-ионами, но и с их азозамещенными производными: кетоиминат-, дииминат-ионами и др. Другой подход связан с заменой одного β -дикетонат-иона электронейтральным лигандом, например, диаминовым. Таким образом можно варьировать число β -дикетонатных лигандов, количество которых зависит от валентности центрального атома. Данные о строении комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными на начало проведения настоящего исследования были весьма разрозненными. В основном исследователи обсуждали геометрические характеристики, но мало внимания уделяли анализу межмолекулярных контактов и упаковке кристаллических структур. Представлялась актуальной задача систематического кристаллохимического анализа таких фаз.

Степень разработанности темы. Комплексы Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами традиционно используются в качестве прекурсоров функциональных покрытий. Непрерывно ведется поиск новых лигандов, обеспечивающих более высокую летучесть этих соединений. На начало исследования в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge Structural Database, **CSD**) имелись сведения о строении молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I): 20 комплексов Co(II), 8 комплексов Co(III) и 7 комплексов Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. Систематический кристаллохимический анализ таких фаз отсутствовал.

Цель работы – кристаллохимический анализ молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными (β -кетоиминат-ионами, β -дииминат-ионами и др.).

Сформулированы следующие основные **задачи**:

- 1) анализ основных геометрических характеристик новых β -дикетонатных комплексов Co(II);
- 2) построение поверхностей Хиршфельда и определение характеристик шаровидности и асферичности новых и известных молекулярных комплексов

Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными и проведение анализа карт d_{norm} и межмолекулярных контактов;

3) анализ особенностей упаковки молекул в кристаллической структуре новых и известных молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными.

Научная новизна. Методом рентгеноструктурного анализа (РСГА) монокристаллов определено строение 19 новых β -дикетонатных комплексов Co(II) и Ir(I). Проведено построение поверхностей Хиршфельда, определены характеристики шаровидности и асферичности 54 новых и известных молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. Показано, что при показателях шаровидности > 0.7 и асферичности < 0.1 , а также в отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий, реализуются псевдогексагональные мотивы упаковки структур. Выявлены основные типы межмолекулярных контактов в кристаллических структурах.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя: структурную характеризацию новых β -дикетонатных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I); поиск структурных данных для известных аналогичных комплексов; изучение особенностей строения молекул и их упаковки; обобщение полученных данных. При поиске дополнительных объектов для исследования использовалась база данных CSD. При этом учитывались такие факторы, как наличие у комплекса определенных лигандов и качество рентгеноструктурного эксперимента.

Для определения новых кристаллических структур использован метод рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Для изучения межмолекулярных взаимодействий и особенностей строения молекул, помимо непосредственного анализа стереохимических характеристик, использован метод построения и анализа поверхностей Хиршфельда. При определении мотивов упаковки кристаллических структур использован метод трансляционных подрешеток.

Практическая значимость. Рентгеноструктурные данные для 19 новых β -дикетонатных комплексов Co(II) и Ir(I) внесены в CSD. Полученные данные могут быть использованы для квантово-химических, термодинамических и для иных теоретических расчетов свойств изученных фаз.

Полученные в результате работы новые данные подтвердили актуальность темы и позволили сформулировать **основные положения**, выносимые на защиту:

- результаты определения структур 19 новых молекулярных комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными (β -кетоиминат-ионами, β -дииминат-ионами);
- результаты анализа строения 54 комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными;
- результаты анализа межмолекулярных контактов (в том числе с помощью поверхностей Хиршфельда) в новых и известных структурах молекулярных

комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными, а также способов их упаковки в кристаллических структурах.

Личный вклад автора в работу заключался в участии в постановке задач диссертации, разработке плана исследования, подготовке и самостоятельном проведении рентгеноструктурных экспериментов, анализе полученных результатов. Подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем и соавторами. Соавторы не возражают против публикации полученных результатов.

Апробация работы: Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на 5 научных конференциях: XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Международной научной конференции «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015» (Иркутск, 2015); 4-м семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Кузнецовские чтения 2017, Новосибирск, 2017); 4-й Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2017); 27-й Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4 статьях, из них 1 – в международном рецензируемом издании и 3 в российских рецензируемых журналах, все входят в перечень изданий, индексируемых в системе научного цитирования Web of Science.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов данной диссертационной работы определяется тщательностью и воспроизводимостью рентгеноструктурных экспериментов, надежностью и точностью использованных методик, программного обеспечения и оборудования. Основные результаты исследований были представлены на российских и международных конференциях и опубликованы в научных журналах, в том числе входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Тема диссертации, посвященная рентгеноструктурному и кристаллохимическому анализу строения комплексов, соответствует п. 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 111 страницах, содержит 46 таблиц и 78 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 84 наименования, и приложения. Глава 1 посвящена литературному обзору структур молекулярных комплексов кобальта и иридия с β -дикетонат-ионами и их производными, глава 2 содержит описание методов, используемых в работе, и данные по новым структурам молекулярных комплексов кобальта и иридия с β -дикетонат-ионами и их производными, глава 3 и 4 посвящены кристаллохимическому анализу известных и новых комплексов кобальта и иридия соответственно.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН в рамках бюджетных тем НИР института по приоритетному направлению V.44.4.2. «Рентгеноструктурный и рентгенографический анализ, детальное кристаллохимическое, кристаллографическое, топологическое изучение кристаллических структур, определение структурообразующих факторов и значимых корреляций состав – структура – свойства».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный описанию известных в литературе кристаллических структур комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами (β -dik) и их производными. Обозначения лигандов даны в табл. 1. Проведен анализ геометрического строения комплексов. Описаны основные кристаллохимические подходы к анализу формы комплексов и способов их укладки в структурах. По итогам литературного обзора, выполненного с использованием базы данных CSD [3], были сделаны следующие выводы:

- для комплексов Co(III) с β -дикетонат-ионами (Co(β -dik)₃) характерно октаэдрическое координационное окружение (КО) атома металла, образованное донорными атомами O, расстояния Co–O лежат в интервале 1.866–1.903 Å. В структуре Co(tfac)₃ [3; GUCGOA] отмечено наличие слабых водородных связей F...H–C (2.46, 2.51 Å). В комплексах Co(II) с β -дикетонат-ионами и диаминами (Co(diam)(β -dik)₂) КО центрального атома можно охарактеризовать, как искаженный октаэдр – длины связей Co–O лежат в интервале 2.054–2.083 Å, а Co–N – 2.147–2.228 Å. В структуре Co[(en(dphac))₂] [3; МАМТОJ] между парами молекул обнаружен FF-стэкинг (параллельное расположение фенильных колец);

- показано, что в случае комплексов Co(II), несмотря на схожесть лигандов, окружение центрального атома может значительно различаться: Co(*i*-dpm)₂ – квадрат, Co(dpm)₂ – искаженный тетраэдр. К первому случаю относятся комплексы с двойным кетоиминатным лигандом Co[en(ba)₂] [3; ЕВАICO, ЕВАICO01] и Co[en(dphac)₂] [3; МАМТОJ], а также комплексы с дииминатными лигандами [3; REKVUA, ONEGEU, FEYMIG]. Ко второму случаю отнесены 7 комплексов Co(II) с кетоиминатными лигандами, в которых расстояния Co–O 1.851–1.931 Å, Co–N 1.860–1.997 Å, угол разворота хелатных циклов 70.6–89.5°;

- в двух известных в литературе структурах Ir(CO)₂(асас) и Ir(CO)₂(асас)(p-Tol-i-асас) квадратная координация атома металла обуслав-

ливают стопочную укладку молекул и металлофильные взаимодействия Ir...Ir. Например, в Ir(CO)₂(асас) Ir...Ir 3.242 и 3.260 Å. При этом, длины связей Ir–O 2.043–2.048 Å заметно больше длин связей Ir–C 1.826–1.838 Å;

Т а б л и ц а 1

Обозначения лигандов*

Лиганд	Название	R1	R2
асас	Ацетилацетонат	Me	Me
ptac	Пивалоилтрифторацетонат	^t Bu	CF ₃
tfac	Трифторацетилацетонат	CF ₃	Me
dpm	Тетраметилгептандионат	^t Bu	^t Bu
btfac	Бензоилтрифторацетонат	Ph	CF ₃
hfac	Гексафторацетилацетонат	CF ₃	CF ₃
zis1	Метокситриметилгептандионат	CMe ₂ (OMe)	^t Bu
dbm	1,3-дифенилпропан-1,3-дионат	Ph	Ph
Нейтральные лиганды и группы			
en	Этилендиамин		
pda	Пропилендиамин		
dmpda	Диметилпропилендиамин		
cod	Циклооктадиен		

* В случае кетоиминатов (*i*-β-dik) и диминатов (*ii*-β-dik) используются обозначения для соответствующих дикетонатов с добавлением приставки *i* и добавлением перед ней заместителей при атоме N

- в двух известных в литературе структурах Ir(cod)(асас) и Ir(cod)(hfac) квадратное КО центрального атома образовано двумя атомами O β-дикетонатных лигандов и двумя двойными π-связями cod-лиганда. Длины связей Ir–O 2.043–2.073 Å, Ir–C' 1.971–1.987 Å. Упаковка структуры Ir(cod)(асас) образована стопками, в которых молекулы укладываются так, что плоскости хелатного цикла параллельны друг другу по принципу «голова к хвосту». В структуре Ir(cod)(hfac) имеются короткие контакты Ir...N с двумя соседними молекулами, приводящие к формированию бесконечных цепочек.

Отмечено, что в литературе не уделялось достаточного внимания как детальному анализу межмолекулярных контактов в рассмотренных комплексах, так и способам их взаимной укладки в структурах. Однако такой анализ представляет интерес не только для кристаллохимии этих соединений, но и для выявления связей их строения с физико-химическими свойствами, в том числе и летучестью.

Вторая глава содержит описание оборудования, методов измерений и программного обеспечения, использовавшихся в работе. Синтез комплексов и получение монокристаллов описано в [4]. Рентгеноструктурные эксперименты проведено по стандартной методике на четырехкружных дифрактометрах Bruker-Nonius X8 Apex CCD и Bruker Каппа Apex2 DUO (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, двумерный CCD-детектор) в лабора-

тории кристаллохимии ИХХ СО РАН. Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием пакетов программ, непосредственно входящих в комплект дифрактометрической системы X8 Apex CCD: SAINT, SADABS. Дальнейшую обработку данных осуществляли с помощью пакетов программ XPREP и SHELXTL. Учёт поглощения выполняли с помощью усреднения эквивалентных отражений. Структурные расчеты проводили с помощью комплексов программ SHELX-97 и Olex2. Результаты проведенных рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 2.

Для расчета и анализа поверхностей Хиршфельда (далее ПХ) использован программный пакет CrystalExplorer17 [5] с встроенной программой расчета электронной плотности Tonto [6]. При расчетах сферической электронной плотности использованы волновые функции Кога-Канаяма-Ватанабе-Имаи-Таккара [7]. При расчете ПХ проведена оптимизация геометрия молекулы, учитывающая систематическую ошибку в определении положения атомов водорода. Значения длин связей C–H и N–H взяты из нейтронографических исследований, соответственно, 1.083 и 1.009 Å. Для ПХ определены параметры шаровидности (G) и асферичности (Ω).

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики комплексов Co(II) и Ir(I)

№	Формула Брутто-формула № CSD	Пр.гр. <i>Z</i> <i>M</i>	<i>a, b, c</i> (Å)	α, β, γ (°)	$N_{\text{отраж.}}$ $N_{\text{парам.}}$	$R_1, \%$ <i>T, K</i>
1	Co(dpm) ₂ (pda) C ₂₅ H ₄₈ CoN ₂ O ₄ 942919	<i>P</i> $\bar{1}$ 2 499.58	9.4587(7) 11.8559(8) 14.186(1)	71.607(2) 71.314(2) 88.179(2)	7050 316	2.92 100(2)
2	Co(hfac) ₂ (pda) C ₁₃ H ₁₂ CoF ₁₂ N ₂ O ₄ 942920	<i>P</i> $\bar{1}$ 2 547.18	8.427(3) 10.625(3) 11.369(3)	111.751(7) 97.968(7) 93.070(7)	5695 289	2.41 100(2)
3	Co(Mei-dpm) ₂ C ₂₄ H ₄₄ CoN ₂ O ₂ 1577788	<i>P</i> $\bar{1}$ 4 451.54	11.7982(7) 13.1673(9) 17.6149(10)	71.493(2) 83.478(2) 72.829(2)	10198 551	4.34 293(2)
4	Co(Mei-acac) ₂ C ₁₂ H ₁₉ CoN ₂ O ₂ 1577785	<i>Cc</i> 4 282.22	13.7304(9) 5.5516(4) 18.4034(12)	101.964(2)	2127 81	2.68 293(2)
5	Co(MeiMei-acac) ₂ C ₁₄ H ₂₆ CoN ₄ 1577787	<i>Pbcn</i> 4 309.32	12.0664(3) 11.8564(3) 11.0012(3)		2420 87	2.21 150(2)
6	Co[dmpda(acac) ₂] C ₁₅ H ₃₀ CoN ₂ O ₂ 1577786	<i>Pbca</i> 8 329.34	7.8635(2) 14.0521(4) 29.8715(9)		3405 187	4.91 293(2)
7	Co(<i>i</i> -dpm) ₂ C ₂₂ H ₄₀ CoN ₂ O ₂ 1577784	<i>P2₁/n</i> 2 423.49	9.953(2) 12.074(3) 11.161(2)	109.924(8)	2563 124	6.45 293(2)

№	Формула Брутто-формула № CSD	Пр.гр. <i>Z</i> <i>M</i>	<i>a, b, c</i> (Å)	α, β, γ (°)	<i>N</i> _{отраж.} <i>N</i> _{парам.}	<i>R</i> ₁ , % <i>T, K</i>
8	Ir(CO) ₂ (btfac) C ₁₂ H ₆ F ₃ IrO ₄ 1553477	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> 8 463.37	11.500(1) 34.361(3) 6.6491(7)	101.637(2)	22484 361	4.08 150(2)
9	Ir(CO) ₂ (hfac) C ₇ HF ₆ IrO ₄ 1577791	<i>Cmc</i> 2 ₁ 4 455.28	8.680(4) 18.951(10) 6.491(3)		4878 127	3.27 150(2)
10	Ir(CO) ₂ (ptac) C ₁₀ H ₁₀ O ₄ F ₃ Ir 1553475	<i>Pbca</i> , 8 443.38	6.4851(5) 18.8964(15) 20.3891(17)		33556 166	3.84 150(2)
11	Ir(CO) ₂ (dpm) C ₁₃ H ₁₉ IrO ₄ 1553476	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> 8 431.48	6.6833(6) 12.2116(12) 35.667(4)	91.129(3)	28426 337	2.45 150(2)
12	Ir(cod)(btfac) C ₁₈ H ₁₈ F ₃ IrO ₂ 1452091	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> 4 515.52	10.8572(5) 9.6689(3) 15.9954(7)	105.519(2)	15911 235	2.00 150(2)
13	Ir(cod)(<i>i</i> -acac) C ₁₃ H ₂₀ IrNO 1577792	<i>P2</i> ₁ 4 398.50	9.5914(5) 13.0549(6) 9.9975(6)	92.296(3)	11292 301	4.46 150(2)
14	Ir(cod)(Mei-acac) C ₁₄ H ₂₂ IrNO 1577794	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> 4 412.52	11.2701(8) 9.7114(9) 11.9595(10)	95.360(3)	11182 157	1.51 150(2)
15	Ir(cod)(Mei-tfac) C ₁₄ H ₁₉ NOF ₃ Ir 1577793	<i>P</i> 1 2 466.50	8.7255(3) 8.8480(3) 9.5345(3)	75.679(1) 80.315(1) 80.699(1)	9850 183	1.55 150(2)
16	Ir(cod)(ptac) C ₁₆ H ₂₂ F ₃ IrO ₂ 1452092	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> 8 495.54	17.714(2) 11.2478(15) 17.953(2)	112.588(3)	57338 403	2.40 150(2)
17	Ir(cod)(tfac) C ₁₃ H ₁₆ F ₃ IrO ₂ 1452093	<i>P</i> 1 2 453.46	7.1677(5) 9.7335(6) 10.0202(6)	91.965(2) 104.815(2) 91.651(2)	6634 173	2.45 150(2)
18	Ir(cod)(dpm) C ₁₉ H ₃₁ IrO ₂ 1452094	<i>Cmcm</i> 4 483.64	16.959(2) 11.0490(15) 10.3620(14)		22087 56	2.65 150(2)
19	Ir(cod)(zis1) C ₁₉ H ₃₁ IrO ₃ 1577790	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> 8 499.64	15.3825(3) 10.2423(2) 25.1309(5)	103.6973(8)	48841 427	2.91 150(2)

Комплексы Co(II). Кристаллические структуры Co(pda)(dpm)₂ (**1**) и Co(pda)(hfac)₂ (**2**) построены из молекул, строение которых показано на рис. 1. Основные стереохимические характеристики приведены в табл. 3. Координационное окружение (КО) центрального атома искаженно-октаэдрическое. В нем участвуют четыре атомами O β-дикетонат-ионов и два атома N pda-лиганда. В **1** одна ¹Bu-группа разупорядочена по двум позициям

(0.55/0.45) вокруг связи С–С. Связи Co–O короче Co–N в среднем на 0.1 Å. Хелатные углы OCoO и NCoN в среднем составляют 87° и практически не отличаются друг от друга. Циклы β -dik значительно искажены: углы перегиба по линии N...O (λ) составляют 26.1° и 12.9°. Циклы pda имеют конформацию «кресло».

Т а б л и ц а 3

Основные стереохимические характеристики изученных комплексов Co(II)

Co(diam)(β -dik) ₃					
Формула Код CSD	Co–O, Å	Co–N, Å	\angle OCoO, °	\angle NCoN, °	λ , °
Co(pda)(dpm) ₂ (1) 942919	2.049(1) – 2.073(1)	2.138(1); 2.182(1)	86.74(4); 87.59(4)	87.86(4)	3.1; 24.4
Co(pda)(hfac) ₂ (2) 942920	2.081(1)– 2.108(1)	2.111(1); 2.142(1)	86.52(3); 87.43(4)	89.22(4)	4.0; 26.1
Co(<i>i</i> - β -dik) ₂ , Co[diam(<i>i</i> - β -dik) ₂], Co(<i>ii</i> - β -dik) ₂					
Формула Код CSD	Co–O, Å	Co–N, Å	\angle O(N)CoO(N), °	λ , °	Ψ , °
Co(Mei-dpm) ₂ (3) 1577788	1.915(2); 1.921(2);	1.970(2); 1.974(2)	97.22(7); 97.30(7)	3.1- 10.2	75.6
Co(Mei-acac) ₂ (4) 1577785	1.927(1)	1.965(1)	96.41(4)	3.9	87.0
Co(MeiMei-acac) ₂ (5) 1577787	-	1.9671(7); 1.9678(8)	95.77(3)	5.0	77.3
Co[dmpda(acac) ₂] (6) 1577786	1.904(2); 1.922(2)	1.967(2); 1.969(2)	95.79(8)- 95.95(11)	9.4- 10.5	65.5
Co(<i>i</i> -dpm) ₂ (7) 1577784	1.838(3)	1.864(3)	92.7(1)	0.3	0

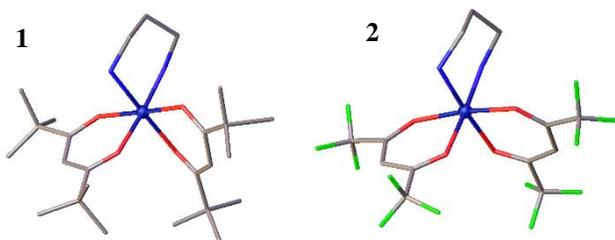


Рис. 1. Строение молекул Co(dpm)₂(pda) (1) и Co(hfac)₂(pda) (2). (Здесь и далее синим цветом показаны атомы N, красным – O, зеленым – F)

В комплексах Co(Mei-dpm)₂ (3) и Co(Mei-acac)₂ (4) КО центрального атома искаженно-тетраэдрическое (рис. 2). В 3 угол между плоскостями хелатных циклов (далее Ψ) равен 75.6°, а сами циклы сильно искажены – углы λ достигают 10°. В комплексе 4 угол Ψ равен 87.0°, а углы λ около 4°.

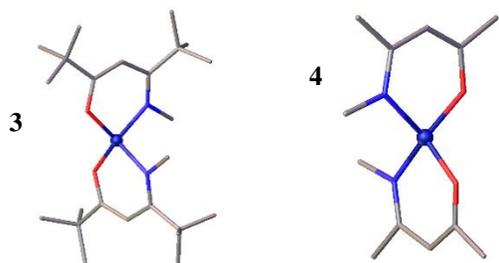


Рис. 2. Строение молекул $\text{Co}(\text{Mei-dpm})_2$ (3) и $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$ (4)

Строение комплексов 5–7 показано на рис. 3, КО атома Co искаженно-тетраэдрическое. В структуре $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ (5) атом Co лежит на оси второго порядка, таким образом, два дииминатных лиганда оказываются симметрично связанными. Хелатные циклы в 5 развернуты относительно друг друга на угол $\Psi = 76.9^\circ$, а перегиб лиганда по линии N...N составляет 5° .

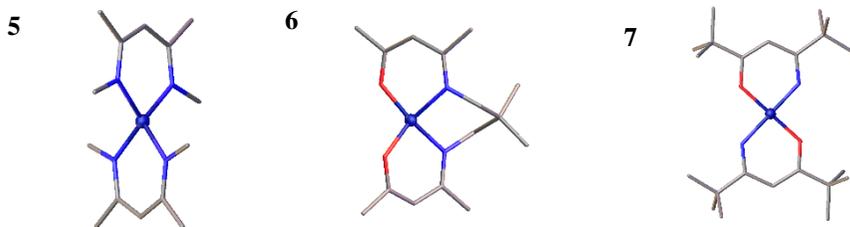


Рис. 3. Строение молекул $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ (5), $\text{Co}[\text{dmpda}(\text{acac})_2]$ (6) и $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$ (7)

В комплексе $\text{Co}[\text{dmpda}(\text{acac})_2]$ (6) (рис. 3) КО атома кобальта образовано двумя атомами N и двумя атомами O $[\text{dmpda}(\text{acac})_2]^{2-}$ лиганда. Длины связей Co–N заметно длиннее Co–O. Перегиб acac циклов по линиям O...N $\sim 10^\circ$. Угол Ψ между хелатными циклами равен 65° . Шестичленный металлоцикл с rda-фрагментом имеет «твист»-конформацию.

В $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$ (7) атом Co лежит в центре инверсии, а его КО представляет собой практически идеальный квадрат (рис. 3). Одна ^iBu -группа разупорядочена по двум позициям (0.57/0.43). Хелатный цикл почти идеально плоский, перегиб по линии O...N не превышает 0.3° .

Установлено, что во всех изученных комплексах Co(II) связи Co–N заметно длиннее Co–O. Наибольшее отличие отмечено в случае $\text{Co}(\text{Mei-dpm})_2$ (3). Хелатные углы близки к 90° , причем в «квадратных» и «тетраэдрических» комплексах эти углы больше прямого, а в «октаэдрических» – меньше. Основные характеристики упаковки и ПХ комплексов Co(II) даны в табл. 4. Комплексы расставлены в порядке искажения координационного узла, т.е. значения угла Ψ .

Основные характеристики упаковки и ПХ изученных комплексов Со(II)

Комплекс КО	$V/Z, \text{Å}^3$ $K_{\text{упак}}, \%$	$V_{\text{H}_2}, \text{Å}^3$ $S_{\text{H}_2}, \text{Å}^2$	$G \cdot 10^3$ $\Omega \cdot 10^3$
Co(<i>i</i> -dpm) ₂ (7) Квадрат	630.5 61.5	622.2 491.5	717 95
Co[dmpda(асас) ₂] (6) Тетраэдр	412.6 61.9	405.9 336.0	789 70
Co(Mei-dpm) ₂ (3) Тетраэдр	619.7 63.1	608.6 478.5	726 70
Co(Mei-асас) ₂ (4) Тетраэдр	343.1 64.8	336.3 310.7	753 78
Co(MeiMei-асас) ₂ (5) Тетраэдр	393.5 65.1	386.8 344.3	746 51
Co(pda)(dpm) ₂ (1) Октаэдр	712.9 62.0	704.5 510.8	750 34
Co(pda)(hfac) ₂ (2) Октаэдр	465.1 70.4	458.1 408.5	703 31

Комплексы Ir(I). Основные стереохимические характеристики комплексов Ir(CO)₂L и Ir(cod)L приведены в табл. 5. Искаженно-квадратное КО атома Ir в комплексах Ir(CO)₂(btfac) (**8**), Ir(CO)₂(hfac) (**9**), Ir(CO)₂(ptac) (**10**) и Ir(CO)₂(dpm) (**11**) образовано двумя атомами кислорода β-dik и двумя атомами углерода СО-лигандов (рис. 4). Расстояния Ir–O и Ir–C лежат в интервалах 2.024(4)–2.060(4) и 1.833(7)–1.846(7) Å соответственно. Углы OIrO и ClrC изменяются в пределах 88.6(2)–89.4(2)° и 87.5(1)–90.2(3)° соответственно. Углы перегиба λ не превышают 4°. В комплексе **8** углы между плоскостью ароматического кольца и хелатным циклом в двух независимых молекулах составляют 12.7 и 39.1°. В комплексе **9** молекулы разупорядочены плоскостью m_x (-x, y, z) таким образом, что два положения оказываются развернутыми на 45°.

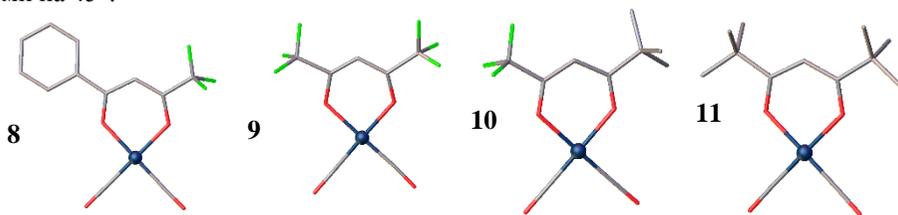


Рис. 4. Строение молекул Ir(CO)₂(btfac) (**8**), Ir(CO)₂(hfac) (**9**), Ir(CO)₂(ptac) (**10**) и Ir(CO)₂(dpm) (**11**)

Строение комплексов Ir(cod)L, где L = btfac (**12**), *i*-асас (**13**), Mei-асас (**14**), Mei-тфас (**15**), ptac (**16**), тфас (**17**), dpm (**18**), zis1 (**19**), показано на рис. 5. В комплексах **12**, **16**, **17**, **18** и **19** искаженно-квадратное КО атома Ir образовано двумя атомами кислорода β-dik и двумя π-связями cod-лиганда. Длины Ir–C'

(где C' – середины двойных связей лиганда) примерно на 0.08 Å короче Ir–O. Валентный угол OIrO немного больше угла C'IrC'. Наибольший перегиб хелатного цикла по линии O...O 5° отмечен в комплексе **19**.

Т а б л и ц а 5

Основные стереохимические характеристики изученных комплексов Ir(I)

Ir(CO)₂L (L = β-dik)						
L Код CSD	Ir–O, Å	∠OIrO, °	Ir–C, Å	∠C'IrC, °	λ, °	
btfac (8) 1553477	2.024(4)– 2.046(4)	88.58(16), 89.36(17)	1.833(7)– 1.843(7)	89.1(3), 90.2(3)	3.4, 3.1	
hfac (9) 1577791	2.065(11), 2.050(13)	88.7(5)	1.85(3), 1.799(17)	88.6(10)	2.7	
ptac (10) 1553475	2.048(4), 2.052(4)	88.98(15)	1.843(6), 1.843(6)	90.1(3)	0.3	
dpm (11) 1553476	2.034(2)– 2.046(2)	88.81(8), 89.28(8)	1.833(3)– 1.846(3)	87.51(12), 87.88(13)	0.4, 3.3	
Ir(cod)L (L = β-dik)						
L Код CSD	Ir–O, Å	Ir–C', Å	∠OIrO, °	∠C'IrC', °	λ, °	
dpm (16) 1452094	2.033(3)	1.966	89.93(9)	88.80	0	
btfac (12) 1452091	2.054(2), 2.045(2)	1.970, 1.975	90.78(7)	88.75	0.2	
tfac (17) 1452093	2.046(3), 2.057(2)	1.971, 1.975	90.8(1)	88.45	1.6	
ptac (16) 1452092	2.048(2)– 2.055(2)	1.975–1.980	90.49(8), 90.42(7)	88.87, 88.67	1.9, 2.4	
zis1 (19) 1577790	2.034(2)– 2.046(2)	1.986, 2.002	90.38(6), 90.36(6)	88.99, 88.89	5.2, 6.1	
Ir(cod)L (L = i-β-dik)						
L Код CSD	Ir–O	Ir–N, Å	∠OIrN, °	Ir–C', Å	∠C'IrC', °	λ, °
i-acac (13) 1577792	2.023(6), 2.043(6)	2.031(6), 2.012(7)	90.3(2), 89.9(3)	1.955– 1.990.	87.82, 88.11	3.0
Mei-acac (14) 1577794	2.028(2)	2.076(2)	91.26(7)	1.984, 2.003	87.61	2.2
Mei-tfac (15) 1577793	2.031(1)	2.087(2)	91.30(6)	1.986, 2.002	87.63	6.9

В комплексах **13**, **14**, **15** атомы Ir имеют искаженно-квадратное окружение, образованное донорными атомами O и N *i*-β-dik-лиганда и двумя π-связями соод-лигандов. Связи Ir–O и Ir–N немного длиннее связей Ir–C'. Углы OIrN близки к прямым и всего на 1–1.5° больше углов C'IrC'. Асимметрия лиганда Mei-tfac в комплексе **15** обусловлена двумя факторами: разными за-

местителями при карбонильных атомах углерода и заменой одного из атомов О на N.

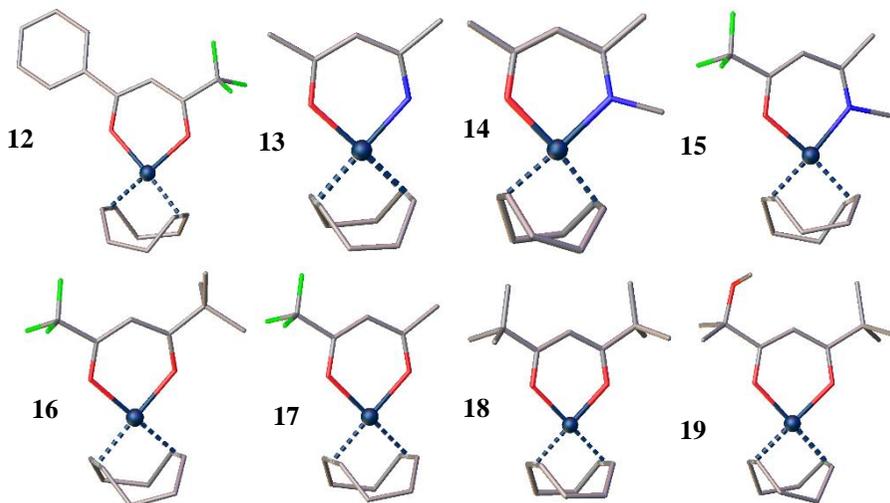


Рис. 5. Структура молекул Ir(cod)L, где L = btfac (12), i-acac (13), Me-i-acac (14), Me-i-tfac (15), tfac (16), dpm (18), zis1 (19)

Во всех изученных комплексах Ir(CO)₂L и Ir(cod)L атом Ir имеет искаженно-квадратное окружение. Длины связей Ir–O и Ir–N равны в пределах погрешности экспериментов. Хелатные углы в комплексах Ir(cod)L больше прямого в среднем на 0.7°, а в комплексах Ir(CO)₂L меньше прямого в среднем на 1.2°. Перегибы хелатных циклов по линии донорных атомов не превышают 10°.

Третья глава посвящена построению и анализу характеристик поверхностей Хиршфельда для молекул новых и известных в литературе комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β-дикетонат-ионами и их производными β-кетоиминат- и β-дииминат-ионами. Для описания формы ПХ использованы характеристики: объем комплекса (V_Н) и площадь его поверхности (S_Н). Для характеристики отличия формы ПХ от сферической использованы характеристики: шаровидность (G) и асферичность (Ω).

Шаровидность – мера степени отличия площади поверхности от площади сферы того же объема и выражается уравнением $G = (36\pi V_{\text{Н}}^2)^{1/3} / S_{\text{Н}}$. Таким образом, G = 1 для сферы и уменьшается по мере усложнения формы. Асферичность является мерой анизотропии и рассчитывается по формуле:

$$\Omega = 1/2 \{ \sum_{i \neq j} (\lambda_i - \lambda_j)^2 \} \{ \sum_{i \neq j} \lambda_i \}^{-2},$$

где λ_i три главных момента инерции точек поверхности. Типичные значения асферичности: 0 для изотропных; 0.25 для вытянутых и 1 для сплюснутых объектов. Для изученных комплексов значения S_Н, V_Н, G и Ω приведены в табл. 4 и 6.

Укороченные межмолекулярные контакты визуализированы на ПХ с помощью нормированной функции:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}},$$

где d_e и d_i – расстояния до ближайшего атома вне - и внутри ПХ соответственно, а r_e^{vdW} и r_i^{vdW} – ван-дер-ваальсовы (ВдВ) радиусы соответствующих атомов. В зависимости от типов этих атомов, каждую точку на поверхности можно отнести к определенному виду контактов и рассчитать его долю от общей площади ПХ. Таким образом, d_{norm} принимает отрицательные значения в областях, где расстояния между атомами меньше суммы их ВдВ-радиусов.

Т а б л и ц а 6

Геометрические характеристики изученных комплексов Ir(CO)₂L и Ir(cod)L

Комплекс	$\lambda, ^\circ$	$V/Z, \text{ \AA}^3$ $K_{упакс} \%$	$V_H, \text{ \AA}^3$ $S_H, \text{ \AA}^2$	$G \cdot 10^3$ $\Omega \cdot 10^3$
Ir(CO) ₂ (dpm) (11)	0.38	363.8	357.6	747
	1.0	64.8	326.2	81
Ir(CO) ₂ (btfac)(8)	3.4	321.68	318.0	744
	2.4	67.8	302.9	152
Ir(CO) ₂ (hfac)* (9)	4.1	266.93	-	-
	0.9	68.3	-	-
Ir(CO) ₂ (ptac)(10)	0.3	312.33	306.0	748
		66.7	293.6	97
Ir(cod)(dpm) (18)	0	485.4	478.5	776
		59.81	381.4	59
Ir(cod)(btfac)(12)	0.18	404.49	397.6	736
		69.9	355.2	113
Ir(cod)(tfac) (17)	1.62	337.47	331.5	782
		65.9	296.2	84
Ir(cod)(ptac) (16)	2.36	412.81	405.2	765
		65.6	346.0	75
Ir(cod)(zis1) (19)	5.2	480.85	475.9	751
		62.6	392.3	64
Ir(cod)(i-acac) (13)	2.10	312.71	307.6	795
		66.3	277.3	78
Ir(cod)(Mei-acac) (14)	2.22	325.81	319.7	799
		68.7	283.1	70
Ir(cod)(Mei-tfac) (15)	6.92	348.74	342.8	782
		68.5	302.8	75

* Разупорядочение молекулы зеркальной плоскостью не позволяет рассчитать ПХ.

Комплексы Со(III). Анализ ПХ известных в литературе комплексов Со(III) показал наличие лишь слабых межмолекулярных водородных связей. Типичный пример – Со(асас)₃ [3; СОАСАС12] с короткими контактами О...Н-С в узком интервале 2.39-2.42 Å. В комплексах с участием CF₃-групп

отмечены контакты F...H-C (2.335 Å) и C...H-C (2.489 Å). На рис. 6 показаны ПХ для Co(acac)₃ и Co(tfac)₃ [3; GUCGOA].

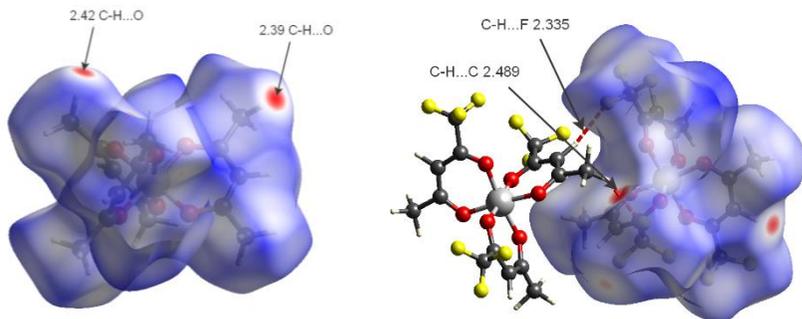


Рис. 6. Поверхности Хиршфельда и карты d_{norm} комплексов Co(acac)₃ и Co(tfac)₃

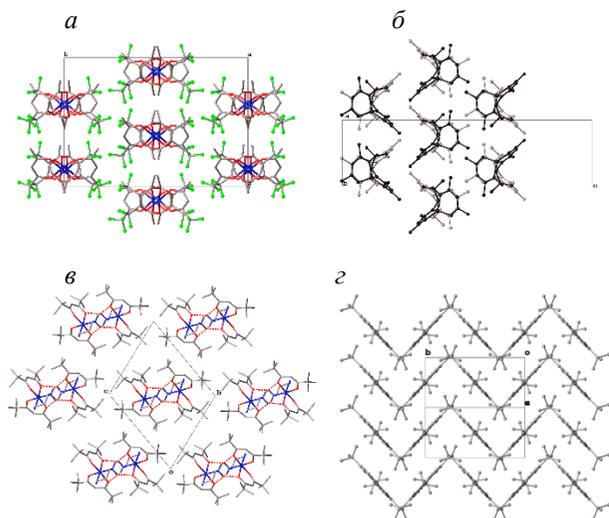


Рис. 7. Упаковка молекул в структурах:

Co(tfac)₃ (а),
Co[dmpda(acac)₂] (б),
Co(pda)(dpm)₂ (в),
Co(*i*-dpm)₂ (г)

Отсутствие сильных межмолекулярных контактов и высокие показатели сферичности (шаровидность 0.65–0.76, асферичность 0.002–0.065) комплексов Co(III) обуславливают гексагональные мотивы их взаимного расположения (рис. 7а). Анализ мотива взаимного расположения центральных атомов проведен по методике выделения трансляционной подрешетки [9] с использованием программы [10].

Комплексы Co(II). Для комплексов (3, 4, 5 и 6) с тетраэдрическим КО центрального атома и высокими значениями сферичности характерны гексагональные мотивы построения структур. Так, для Co[dmpda(acac)₂] (6) выяв-

лена трансляционная подъячейка (узлам которой следуют атомы Co) с метриками: $a_T = 8.44$, $b_T = 8.44$, $c_T = 7.03$ Å, $\alpha_T = 90$, $\beta_T = 90$, $\gamma_T = 124.47^\circ$. Такие значения позволили рассмотреть структуру как гексагональную однослойную в направлении $c_T = b/2$ (рис. 7б).

Анализ ПХ комплексов **1** и **2** с октаэдрическим КО показал наличие двух пар укороченных контактов между парами соседних молекул с участием донорных атомов N–H...O. В случае Co(pda)(dpm)₂ (**1**) эти расстояния ~3.1 Å (рис. 8а). При объединении в димеры такие контакты оказываются внутренними (рис. 8б), а кратчайшие расстояния равны Co...Co 5.07 Å. Кроме указанных контактов присутствуют только ложные укороченные контакты, связанные с разупорядочением ¹Bu-групп. Показатели шаровидности молекулы Co(pda)(dpm)₂ и «димера» отличаются незначительно (0.75 и 0.73 соответственно), в то время как асферичность отличается заметнее (0.034 и 0.059 соответственно). В случае Co(pda)(hfac)₂ (**2**), кроме межмолекулярных контактов N–H...O, обнаружены контакты N–H...F 3.25 Å, а также F...F 2.80 Å и 2.77 Å (рис. 8в). При объединении молекул в димеры (рис. 8з) на поверхности в основном остаются контакты F...F. Объединение в «димеры» практически не изменяет показатели шаровидности. Упаковку **1** и **2** можно рассматривать и как образованную из пар комплексов, связанных в «димеры». (рис. 7в). Расстояния между центрами димеров равны параметру a (9.459 Å).

Квадратное КО и, как следствие, высокий показатель асферичности комплексов Co(*i*-dpm)₂ (**7**) приводит к паркетному типу упаковки (рис. 7г). На пятое и шестое координационные места атома кобальта ориентированы ¹Bu-заместители соседних молекул с возникновением коротких контактов Co...N (в одном из положений, достигающих 2.954 Å, при этом расстояние от атома кобальта до четвертичного атома углерода ¹Bu-группы составляет 4.34 Å).

Комплексы Ir(CO)₂L. Анализ ПХ комплексов Ir(CO)₂L показал наличие коротких контактов Ir...Ir в достаточно узком интервале 3.21–3.56 Å ($\angle\text{IrIrIr}$ 158.7–173.9°). На рис. 9 показано строение стопки для Ir(CO)₂(btfac) (**8**). Образование стопок идет по принципу «голова к хвосту». Контакты Ir...Ir 3.559 и 3.206 Å. В других укороченных контактах участвуют атомы O, принадлежащие СО-лигандам: O...F (2.77 Å) и O...O (2.90 Å). Наибольший вклад в площадь поверхности ПХ вносят O...N контакты. На поверхность стопок комплексов выходят контакты O...N–C_γ. Аналогичная ситуация отмечена для большинства изученных и известных в литературе подобных структур Ir(I).

Упаковка стопок комплексов в структурах Ir(CO)₂L в целом демонстрирует гексагональную тенденцию (рис. 10).

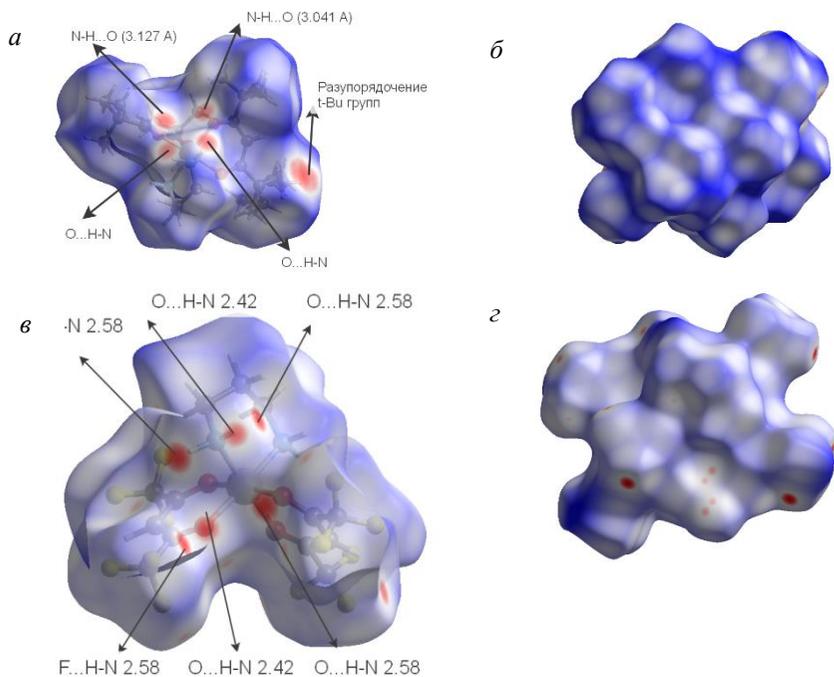


Рис. 8. Поверхности Хиршфельда и карты d_{norm} : укороченные межмолекулярные контакты в структуре $\text{Co}(\text{pda})(\text{dpm})_2$ (*a*); объединение двух молекул $\text{Co}(\text{pda})(\text{dpm})_2$ в димер (*б*); особые точки на поверхности молекулы и пары молекул $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ (*в*, *г*)

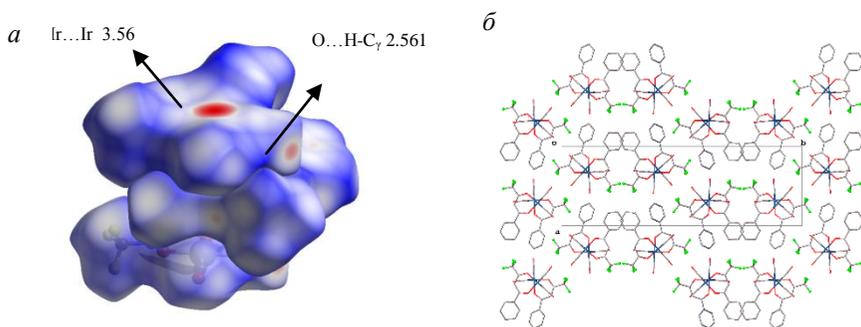


Рис. 9. Поверхность Хиршфельда с картами d_{norm} для стопки комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ (*a*) и упаковка стопок в структуре в направлении $[001]$ (*б*)

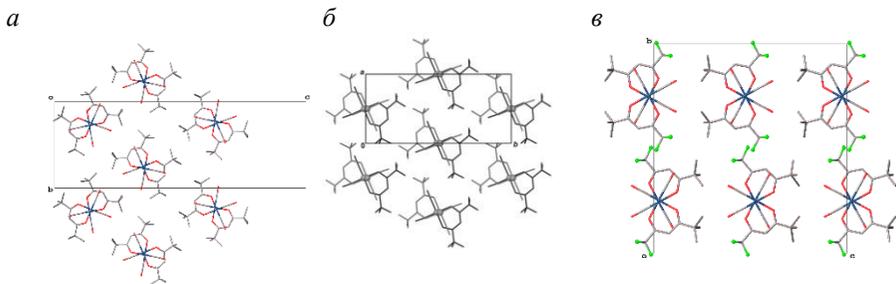


Рис. 10. Стопчатая укладка молекул в структурах $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}$: $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dpm})$ (а), $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ (б) и $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$ (в)

Комплексы $\text{Ir}(\text{cod})\text{L}$. В комплексах $\text{Ir}(\text{cod})\text{L}$ центральный атом экранирован *cod*-лигандом, что делает невозможным взаимодействие $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ между соседними молекулами и препятствует образованию стопок. Упаковка этих структур является более сложной.

В структуре $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$ (**12**) молекулы связаны между собой в «димеры» посредством стэкинга (рис. 11 а, б). При анализе ПХ двух кристаллографически независимых молекул в структуре $\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})$ (**16**) у одной из них обнаружены две пары коротких контактов $\text{Ir}(1)\dots\text{H}$ и $\text{C}_\beta\dots\text{H}$ (атомы водорода принадлежат метильным группам) с симметрично-связанными с ней молекулами (рис. 11 в, г). У второй молекулы найдена только пара укороченных контактов $\text{Ir}(2)\dots\text{H}$ (2.70 Å).

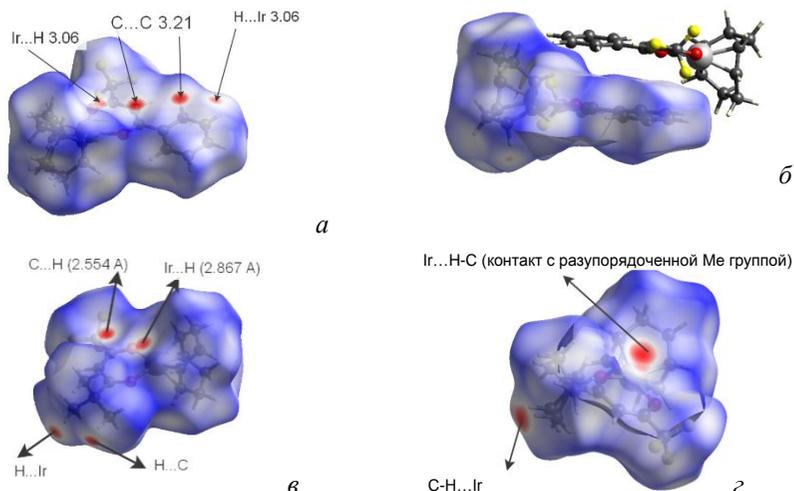


Рис. 11. Стэкинг-взаимодействие в структуре $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$ (а, б) и поверхности Хиршфельда с картами d_{norm} для двух независимых молекул в структуре $\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})$ (в, г).

Анализ межмолекулярных контактов выявил наличие в структурах комплексов Ir(cod)(ptac) (**16**), Ir(cod)(btfac) (**12**) и Ir(cod)(dpm) (**18**) агостических взаимодействий Ir...H с длиной контакта, меньшей суммы ВдВ-радиусов элементов (3.2 Å).

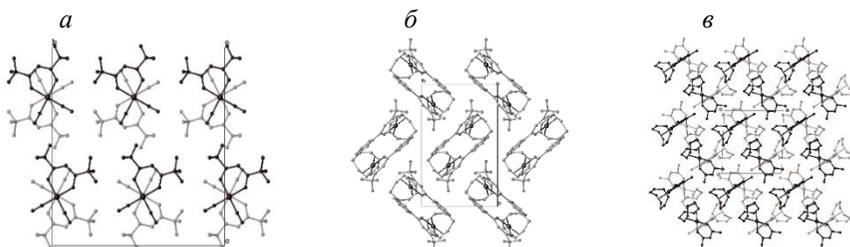


Рис. 12. Проекция упаковок комплексов Ir(cod)(ptac) на плоскость ab (*a*), Ir(cod)(btfac) на плоскость bc (*б*) и Ir(cod)(*i*-асас) на плоскость (010) (*в*)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А. Стереохимия β-дикетонатов металлов // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М. ВИНТИ, 1982. – Т. 16. – С. 117-123.
- [2] Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А. Особенности стереохимии β-дикетонатов металлов с мостиковыми связями // Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. – С. 11-35.
- [3] Groom C.R.; Allen F.H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. – V. 53. – P. 662–671.
- [4] Доровских С.И. Синтез и характеристика летучих хелатов никеля(II) и кобальта(II) с различной комбинацией O,N-донорных атомов для формирования металлсодержащих покрытий методом МOCVD // Автореферат дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. – 2014. – 24 с.
- [5] Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. «CrystalExplorer17» // University of Western Australia. 2017.
- [6] Jayatilaka D., Grimwood D.J. Tonto: A Fortran Based Object-Oriented System for Quantum Chemistry and Crystallography // *Computational Science, ICCS*. – 2003. – V. 4. – P. 142-151.
- [7] Koga T., Kanayama K., Watanabe S., Thakkar A. J. Analytical Hartree-Fock wave functions subject to cusp and asymptotic constraints: He to Xe, Li+ to Cs+, H- to I- // *Int. J. Quantum Chem.* – 1999. – V. 71, № 6. – P. 491-497.
- [8] Борисов С.В. О катионных подрешетках в структурах неорганических соединений // *Журн. структур. химии*. – 1986. – Т. 27, № 3. – С. 164-167.
- [9] Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. Алгоритмы, программа и примеры анализа псевдотрансляционных подрешеток в кристаллических структурах // *Кристаллография*. – 2011. – Т. 56, № 6. – С. 1013-1018.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены кристаллические структуры и установлены стереохимические характеристики 19 новых комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами (β -dik) и их производными (L), среди которых: 2 комплекса Co(II) с β -dik и диаминами (Co(diam)(β -dik)₂), 4 комплекса Co(II) с β -кетоиминат-ионами (Co(i - β -dik)₂), 1 комплекс Co(II) с β -дииминат-ионом (Co(ii - β -dik)₂), 5 комплексов Ir(I) с L и карбонильными группами, 8 комплексов Ir(I) с L и циклооктадиеновыми лигандами.
2. Показано отличие характеристик координационного окружения центрального атома в октаэдрических комплексах Co(β -dik)₃ и Co(diam)(β -dik)₂. В последних значения длин связей Co–O увеличены до 2.04–2.11 Å, а \angle OCO уменьшены до 85.7–88.6° (для Co(β -dik)₃ Co–O 1.86–1.94 Å, \angle OCO 91.9–98.7°). Максимальный угол перегиба $\lambda = 26.1^\circ$ отмечен в комплексе Co(pda)(hfac)₂. Анализ поверхностей Хиршфельда выявил межмолекулярные контакты N–H...O, N–H...F, N–H...S и C–H...F, которые при объединении молекул в «димеры» становятся внутренними.
3. Анализ строения комплексов Co(II) с тетраэдрическим координационным полиэдром показал, что нижняя граница углов разворота хелатных лигандов (Ψ) составляет 65.5°. Характеристики Co–O, \angle OCO и λ соответствуют наблюдаемым в Co(β -dik)₃. В комплексах Co(i - β -dik)₂: Co–N 1.95–2.00 Å, \angle OCON 95.8–97.3°, λ 2.7–16.5°. Проанализирована зависимость стереохимических характеристик комплексов от координационного полиэдра.
4. На основании анализа поверхностей Хиршфельда комплексов Co(III) и Co(II) с октаэдрическим и тетраэдрическим координационным окружением центрального атома показано, что при показателях шаровидности $G > 0.7$ и асферичности $\Omega < 0.1$, а также отсутствии сильных межмолекулярных взаимодействий реализуются псевдогексагональные мотивы упаковки структур (молекулярное координационное число 8). Такой мотив присущ и упаковке димеров комплексов (Co(pda)(dpm)₂, Co(pda)(hfac)₂ и Co(dmeda)(thtf)₂). Высокий показатель асферичности комплекса Co(Ar3i-ba)₂ ($\Omega=0.164$) приводит к особому типу упаковки структуры в виде двойных слоев.
5. Показано, что в четырех комплексах Ir(CO)₂(β -dik) значения валентных углов \angle OIrO 88.7–89.4° заметно меньше, чем, в комплексах Ir(β -dik)₃ – 93.6–95.9°. При этом, интервал значений Ir–O 2.02–2.07 Å соответствует верхней границе характеристик Ir(β -dik)₃. Значения λ не превышают 4°, асферичность комплексов лежит в широком интервале 0.081–0.188. Координационный полиэдр – практически идеальный квадрат: Ir–C 1.80–1.86 Å, \angle CIrC 86.5–90.2°, $\lambda < 1^\circ$. Обнаружен кратчайший металлофильный контакт Ir...Ir 3.21 Å в структуре Ir(CO)₂(btfac), который возникает при реализации стопочной упаковки комплексов по принципу «голова к хвосту».

сту». Расчет ПХ стопок комплексов выявил контакты O...H-Cγ. Отмечено стремление к искаженно-гексагональной упаковке стопок в структурах изученных комплексов.

6. Анализ строения 10 комплексов Ir(cod)L показал, что координационный полиэдр представляет собой квадрат: Ir-O 2.023–2.073 Å, Ir-N 2.012–2.087 Å и Ir-C' 1.955–2.003 Å, ∠OIrO(N) 89.9–90.8°, ∠C' Ir C' 87.6–89.0°. Значения углов λ 0–6.9°, асферичность комплексов на уровне 0.06–0.11. Металлофильные контакты Ir...Ir не обнаружены, в большинстве структур реализуются межмолекулярные агостические контакты Ir...H (2.70–2.96 Å). Показано, что в структурах Ir(cod)(btfac), Ir(cod)(tfac) и Ir(cod)(Mei-tfac) молекулы объединены в димеры, при этом короткие межмолекулярные контакты, обнаруженные в данных структурах, становятся внутренними. Для структур характерно образование стопок по принципу «голова к хвосту» со значительным взаимным смещением молекул. В структуре Ir(cod)(dpm) обнаружены полости объемом 11.5 Å³.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Доровских С.И., Пирязев Д.А., Плюснина О.А., Зеленина Л.Н., Морозова Н.Б. Новые β-дикетонатные комплексы кобальта(II) с 1,3-диаминопропаном: синтез, структуры и термическое поведение // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55. №6. – С. 1132-1139.
2. Vikulova E.S., Plyin I.Y., Karakovskaya K.I., Piryazev D.A., Turgambaeva A.E., Morozova N.B. Volatile iridium(I) complexes with β-diketones and cyclooctadiene: syntheses, structures and thermal properties // J. Coord. Chem. – 2016. – V. 69. No. 15. – P. 2281-2290.
3. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Караковская К.И., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Кристаллическая структура и термические свойства (1,1,1,5,5,5-гексафторопентаonato-4) (дикарбонил)иридия(I) // Журн. структур. химии. – 2015. – Т. 56. № 6. – С. 1267-1269.
4. Караковская К.И., Викулова Е.С., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Строение и термические свойства (1,1,1-трифтор-4-метилиминопентаonato-2)(циклооктадиен-1,5)иридия(I) // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 58, № 7. – С. 1466-1470.
5. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Караковская К.И., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Летучие комплексы Ir(I) с циклооктадиеновыми производными β-дикетонов как потенциальные МОСVD предшественники // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2016. – Т. XX. – С. 228.
6. Караковская К.И., Ильин И.Ю., Викулова Е.С., Пирязев Д.А. Синтез, строение и термические свойства летучих комплексов иридия (I) с β-дикетонатами и циклооктадиеном // Тезисы докладов Межд. научн. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015», Иркутск, 18-22 мая 2015. – С. 56-57.

7. Караковская К.И., Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Пирязев Д.А., Зеленина Л.Н., Тургамбаева А.Е., Сысоев С.В., Морозова Н.Б. Синтез, характеристика и термохимическое исследование летучих комплексов иридия (I) с β -дикетонами и циклооктадиеном // Тез. докл. 4-го Семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Кузнецовские чтения 2017), Новосибирск, 1-3 февраля 2017. – С. 73
8. Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Yu., Piryazev D.A., Morozova N.B. Volatile iridium (I) β -diketone derivatives for MOCVD application: synthesis, structure, thermal properties // The Book of abstracts of the Fourth International scientific conference “Advances in synthesis and complexing”, April 24-28, 2017, Moscow, RUDN University – Vol. 2. – P. 29.
9. Baidina I.A., Piryazev D.A., Gromilov S.A. Isostructurality in series of volatile Co-, Ni, Cu- and Pd(II) complexes with β -iminoketones // The Book of abstracts of 27th International Chugaev conference on coordination chemistry, October 2-6, 2017, Nizhny Novgorod – P. P12.
10. Karakovskaya K.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Piryazev D.A., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B. Volatile complexes of iridium (I) with β -diketones and carbonyls: synthesis, structure and thermal properties // The Book of abstracts of 27th International Chugaev conference on coordination chemistry, October 2-6, 2017, Nizhny Novgorod – P. P174.

ПИРЯЗЕВ Дмитрий Александрович

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Co(III) И Ir(I)
С β -ДИКЕТОНАТ-ИОНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 24.01.2019г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 18
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090