

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПИРЯЗЕВ Дмитрий Александрович

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

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Громилов Сергей Александрович

Новосибирск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Литературный обзор	10
1.1 Кристаллические структуры комплексов Co(II) и Co(III)	11
1.1.1 Комплексы Co(III) с β -дикетонат-ионами – Co(β -dik) ₃	12
1.1.2 Комплексы Co(II) с β -дикетонат-ионами – Co(β -dik) ₂	17
1.1.3 Комплексы Co(II), содержащие нейтральные диаминовые лиганды – Co(diam)(β -dik) ₂	18
1.1.4 Комплексы Co(II) с кетоиминатными лигандами – Co(<i>i</i> - β -dik) ₂	21
1.1.5 Комплексы Co(II) с димиминатными лигандами – Co(<i>i</i> - β -dik) ₂	25
1.2 Кристаллические структуры комплексов Ir(I)	26
1.2.1 Комплексы Ir(I) с β -дикетонат-ионами и карбонильными группами – Ir(CO) ₂ L	26
1.2.2 Комплексы Ir(I) с β -дикетонат-ионами и циклооктадиеном – Ir(cod)L	30
1.3 Подходы к анализу межмолекулярных взаимодействий в структуре	30
1.4 Подходы к определению мотива построения структур	33
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	36
2.1 Методика рентгеноструктурного эксперимента	36
2.2 Стереохимические характеристики комплексов Co(II)	37
2.3 Стереохимические характеристики комплексов Ir(I)	42
2.3.1 Стереохимические характеристики комплексов Ir(CO) ₂ L	42
2.3.2 Стереохимические характеристики комплексов Ir(cod)L	46
2.4 Методики построения поверхности Хиршвельда и анализа общего мотива упаковки структур	51
ГЛАВА 3. Анализ кристаллических структур комплексов Co(III) и Co(II)	53
3.1 Комплексы Co(III)	53
3.2 Комплексы Co(II)	60
3.2.1 Октаэдрические комплексы Co(II)	60
3.2.2 Тетраэдрические комплексы Co(II)	67
3.2.3 Плоские комплексы Co(II)	76
ГЛАВА 4. Анализ кристаллических структур Ir(I)	83
4.1 Комплексы Ir(CO) ₂ L	83
4.2 Комплексы Ir(cod)L	90
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104
ПРИЛОЖЕНИЕ	111

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

РСтА – рентгеноструктурный анализ

CSD – Кембриджская база структурных данных (Cambridge Structural Database)

МОСVD – химическое осаждение металлов из газовой фазы (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

ПХ – поверхность Хиршфельда

КО – координационное окружение

ВдВ-взаимодействия – Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

λ – угол перегиба хелатного цикла по линии донорных атомов

Ψ – угол разворота пары хелатных циклов относительно друг друга

V_H, S_H – размерные характеристики ПХ: объем и площадь

G, Ω – характеристики формы ПХ: шаровидность и асферичность

d_e, d_i, d_{norm} – характеристики окружения точки на ПХ: расстояние до ближайшего атома вне или внутри ПХ и нормированная безразмерная величина на их основе соответственно

Обозначения ароматических заместителей:

Ar1 – 2,6-диметилфенил;

Ar2 – 3,5-диметилфенил;

Ar3 – 4-(трифторометил)-фенил;

Ar4 – 4-метоксифенил;

Ar5 – 2,6-диизопропилфенил.

Обозначения лигандов

β -dik – β -дикетонат-ионы – $R1C(O)CHC(O)R2$:

acac – $R1 = R2 = Me$ – ацетилацетонат (петандионат-2,4);

dpm – $R1 = Me, R2 = ^tBu$ – дипивалоилметанат (2,2,6,6-тетраметилгептандионат-3,5);

tfac – $R1 = CF_3, R2 = Me$ – трифторацетилацетонат (1,1,1-трифтор-5,5-диметилгександионат-2,4);

hfac – $R1 = R2 = CF_3$ – гексафторацетилацетонат (1,1,1,5,5,5-гексафторпентандионат-2,4);

dbm – $R1 = Ph, R2 = Ph$ – дибензоилметанат (1,3-дифенилпропандионат-1,3);

ba – $R1 = Ph, R2 = Me$ – бензоилацетонат (1-фенилбутандионат-1,3);

btfac – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{CF}_3$ – бензоилтрифторацетонат (4,4,4-трифторо-1-фенил-бутандионат-1,3);

thtf – 1-(2-тиенил)-4,4,4-трифторо-бутандионат-1,3.

***i*- β -dik** – β -дикетоиминат-ионы – **$R1C(O)CHC(NR')R2$** :

***i*-acac** – $R1 = R2 = \text{Me}$, $R' = \text{H}$ – 4-иминопентан-2-онат;

Mei-acac – $R1 = R2 = R' = \text{Me}$ – 4-метилиминопентан-2-онат;

***i*-dpm** – $R1 = R2 = \text{'Bu}$, $R' = \text{H}$ – 5-имино-2,2,6,6-тетраметилгептан-3-он;

Mei-dpm $R1 = R2 = \text{'Bu}$, $R' = \text{Me}$ – 5-метилимино-2,2,6,6-тетраметилгептан-3-он;

Mei-tfac $R1 = \text{CF}_3$, $R2 = R' = \text{Me}$ – 1,1,1-трифторо-4-метилиминопентан-2-онат;

tfEti-hfac – $R1 = R2 = \text{CF}_3$, $R' = \text{CF}_3\text{-CH}_2$ – 1,1,1,5,5,5-гексафторо-4-(2,2,2-трифторэтилимино)пентан-2-онат;

***p*Toli-ba** – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$, $R' = p\text{Tol}$ – 1-фенил-3-(*p*-толилимино)бутан-1-онат;

***p*Toli-acac** – $R1 = R2 = \text{CH}_3$, $R' = p\text{Tol}$ – 4-(*p*-толилимино)пентан-2-онат

Ar1i-ba – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$, $R' = \text{Ar1}$ – 3-(2,6-диметилфенил)имино-1-фенил-бутан-1-онат;

Ar2i-ba – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$, $R' = \text{Ar2}$ – 3-(3,5-диметилфенил)имино-1-фенил-бутан-1-онат;

Ar3i-ba – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$, $R' = \text{Ar3}$ – 3-(4-(трифторометил)-фенил)имино-1-фенил-бутан-1-онат;

Ar4i-ba – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$, $R' = \text{Ar4}$ – 3-(4-метоксифенил)имино-1-фенил-бутан-1-онат;

Phi-ba – $R1 = R' = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$ – 3-фенилимино-1-фенил-бутан-1-онат.

[diam(β -dik)₂] – двойные β -кетоиминат-ионы –

$R1C(O)CHC(R2)N-R'-NC(R2)CHC(O)R1$:

[en(ba)₂] – $R1 = \text{Ph}$, $R2 = \text{Me}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_4$ – 3-[2-[(1-метил-3-оксо-3-фенил-пропилидин)амино]этилимино]-1-фенил-бутан-1-онат;

[en(dphac)₂] – $R1 = \text{PhCH}_2$, $R2 = \text{Me}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_4$ – 4-[2-[(1-метил-3-оксо-3-фенил-бутилидин)амино]этилимино]-1-фенил-пентан-1-онат;

[dmpda(acac)₂] – $R1 = R2 = \text{Me}$, $R' = \text{CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{-CH}_2$ – 4-[2,2-диметил-3-[(1-метил-3-оксо-бутилидин)амино]пропил]иминопентан-2-онат.

ii-β-dik – β-диминат-ионы – **$R_1C(NR')CHC(NR'')R_2$** :

MeiMei-acac – $R_1 = R_2 = R' = R'' = Me$ – 2,4-диметилдииминопентанат-2,4;

ii-pbm – $R_1 = 'Bu, R_2 = Ph, R' = R'' = H$ – 4,4-диметил-1-фенилдииминопентанат-1,3;

ii-Mesac – $R_1 = Mes, R_2 = Me, R' = R'' = H$ – 1-(2,4,6-триметилфенил)дииминобутанат-1,3;

Ar5ii-pbm – $R_1 = 'Bu, R_2 = Ph, R' = Ar^5, R'' = H$ – N1-(2,6-диизопропилфенил)-N3,4,4-триметил-1-фенил-дииминопентанат-1,3.

Нейтральные лиганды:

cod – циклооктадиен-1,5;

coe – циклооктаен;

en – этилендиамин-1,2;

dmeda – N,N'-диметилэтилендиамин;

tmeda – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин;

teeda – N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин;

pda – пропилендиамин-1,3.

ВВЕДЕНИЕ

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 и М.А. Порай-Кошица 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(II), Co(III) 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 РСТА (рентгеноструктурным анализом) 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 характеристику 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, входящие в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science, из них 1 в международном рецензируемом издании и 3 в российских рецензируемых журналах.

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.

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 таблицы и 78 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 82 наименования, и приложения. Глава 1 посвящена литературному обзору структур молекулярных комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. Глава 2 содержит описание методов, используемых в работе, и данные рентгеноструктурного анализа новых молекулярных комплексов Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. Главы 3 и 4 посвящены кристаллохимическому анализу известных и новых комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными 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».

ГЛАВА 1. Литературный обзор

С конца 19-го века не ослабевает интерес к β -дикетонатам переходных металлов, относящихся к классу летучих координационных соединений. Эти комплексы используются для получения металлосодержащих и оксидных покрытий и пленок методом термического осаждения из газовой фазы МОСVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [1], а также в аналитической химии, в катализе и фотоэлектронике. При получении металлических покрытий важно, чтобы прекурсор содержал как можно меньше атомов кислорода, которые могут окислять растущую пленку. В хелатных узлах β -кетоиминатов металлов его в два раза меньше, чем в β -дикетонатах металлов. В связи с этим β -кетоиминаты предпочтительны при получении металлических покрытий методом МОСVD. Несмотря на очевидные преимущества азотсодержащих хелатов, большинство примеров успешного применения в методах МОСVD относятся к β -дикетонатам и в меньшей степени к β -кетоиминатам металлов.

Цель данного обзора – обобщение литературных данных о строении молекулярных комплексов Co(III), Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными (далее комплексы Co(III), Co(II) и Ir(I)).

Одним из важных свойств β -дикетонов является способность к таутомерии, которая реализуется за счет подвижности атома водорода, находящегося между карбонильными группами. Кето-енольная таутомерия β -дикетонов позволяет им образовывать комплексные соединения с катионами металлов, в которых металл координирует бидентатные β -дикетонат-ионы. Эти свойства обуславливают практическую ценность β -дикетонатов, которые широко используются в промышленности для получения металлических и оксидных покрытий методом МОСVD. Свойства комплексов с β -дикетонат-ионами в значительной степени зависят от типа заместителя в лиганде. Поиск новых материалов невозможен без выявления особенностей кристаллической структуры, ответственных за соответствующие физические свойства.

В обзорах Школьниковой Л.М. и Порай-Кошица М.А. [2, 3] проанализированы способы координации β -дикетонат-ионов. Показано, что характерной чертой β -дикетонат-ионов является способность координироваться к атому металла различными способами (рис. 1). Авторами была предложена структурная классификация комплексов с β -дикетонат-ионами. Лиганды в зависимости от заместителей можно разделить на симметричные ($R_1=R_2$) и ассиметричные ($R_1\neq R_2$). В зависимости от количества видов лигандов в комплексе различают гомолигандные и разнолигандные комплексы.

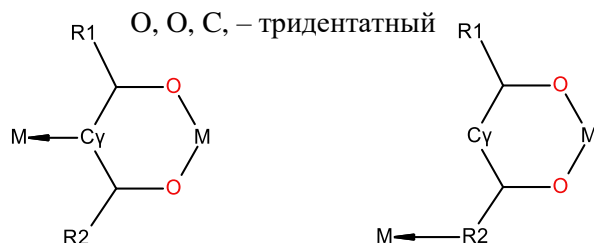
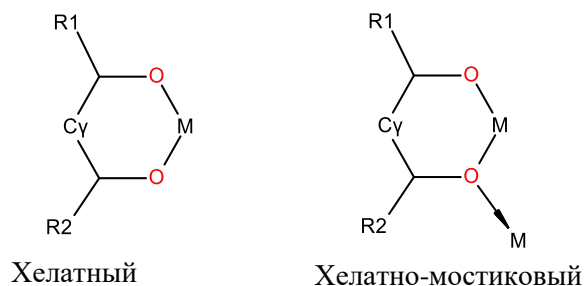


Рис. 1. Способы координации β -дикетонатного лиганда к металлу

В нашем исследовании были рассмотрены только комплексы с хелатным типом координации и удовлетворяющие следующим условиям:

- 1) один или несколько лигандов являются β -дикетонат-ионами или их производными;
- 2) в составе комплексов Co(II) могут присутствовать нейтральные диаминовые лиганды;
- 3) в состав β -дикетонатных комплексов Ir(I) могут входить карбонильные или циклооктадиеновые лиганды;
- 4) структуры комплексов не содержат молекул растворителей.

Кристаллографические данные для молекулярных комплексов Co(III) , Co(II) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными приведены в Приложении (см. табл. 21 и 22). Далее будут рассмотрены особенности строения таких комплексов.

1.1 Кристаллические структуры комплексов Co(III) и Co(II)

Комплексы кобальта с β -дикетонат-ионами и их производными интересны тем, что атом Co может иметь степень окисления +3 или +2, что позволяет получить нейтральные комплексы, включающие в себя как два, так и три β -дикетонат-иона (**β -dik**). На начало 2018 года в CSD [4] имелось описание семи структур комплексов Co(III) и двух Co(II) . Разнообразие β -дикетонатных лигандов заключается в различных парах заместителей $R1$ и $R2$ при карбонильных атомах углерода (рис. 1). 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.

Все комплексы Co(III) и Co(II) с β -дикетонат-ионами и их производными условно можно разделить на пять групп:

- 1) комплексы Co(III), в которых лигандами выступают только β -дикетонат-ионы ($\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$);
- 2) комплексы Co(II), в которых лигандами выступают только β -дикетонат-ионы ($\text{Co}(\beta\text{-dik})_2$);
- 3) комплексы Co(II) с β -дикетонат-ионами и диаминами ($\text{Co}(\text{diam})(\beta\text{-dik})_2$);
- 4) комплексы Co(II) с β -кетоиминными лигандами ($\text{Co}(i\text{-}\beta\text{-dik})_2$);
- 5) комплексы Co(II) с β -дииминами ($\text{Co}(ii\text{-}\beta\text{-dik})_2$).

Важной особенностью строения азозамещенных лигандов является дополнительная группа, связанная с координированным атомом азота. Как правило, таким заместителем является атом H или алкильная группа. Наличие данной дополнительной группы существенно расширяет разнообразие лигандов этого класса. Особой подгруппой данных лигандов можно считать тетрадентатные лиганды, которые образованы парой β -кетоиминов, связанных общей алкильной группой через атомы N.

1.1.1 Комплексы Co(III) с β -дикетонат-ионами – $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$

Кристаллографические характеристики комплексов Co(III) с β -дикетонат-ионами представлены в Приложении (табл. 21). Среди них есть комплексы с симметричными и несимметричными лигандами. Единственный пример разнолигадного комплекса - $\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$.

Co(acac)₃. Структура является наиболее изученной, в CSD имеется 13 структурных определений [5–13], причем самая ранняя работа вышла в 1958 г. {COACAC01} (здесь и далее в фигурных скобках приведен код структуры в CSD), а самая поздняя (на май 2018 г.) – в 2015 г. как частное сообщение {COACAC12}. Структура $\text{Co}(\text{acac})_3$ молекулярная, координационное окружение атома Co образуют атомы O трех бидентатных *acac*-лигандов с образованием искаженного октаэдра (рис. 2а). Расстояния Co–O лежат в интервале 1.878(1)–1.892(1) Å, а валентные углы $\angle\text{OCoO}$ - 91.88(1)–98.7(2)°.



Рис. 2. Структура молекул $\text{Co}(\text{acac})_3$ (а) и $\text{Co}(\text{dpm})_3$ (б). (Атомы водорода не показаны)

Молекулы в структуре $\text{Co}(\text{acac})_3$ связаны Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [9]. Авторы работы [8] показали, что $\text{Co}(\text{acac})_3$ может сокристаллизоваться с $\text{Al}(\text{acac})_3$ как квазирацемат. Наиболее детальное исследование $\text{Co}(\text{acac})_3$ было опубликовано в 2007 году и включало в себя дифракционные экспериментальные данные в диапазоне температур от 110 до 240 К [11]. При 240 К были обнаружены три водородные связи (2.53, 2.54 и 2.78 Å), хотя обычно ацетилацетонатные комплексы связаны между собой в кристалле только Ван-дер-Ваальсовыми связями. Атомы Н метильных групп выступают в качестве донорных атомов, а атомы кислорода в качестве акцепторных. Кроме того, образованные водородной связью углы $\angle\text{CNO}$ лежат в интервале 170–180°, что соответствует характеристикам сильных водородных связей. [14]

$\text{Co}(\text{dpm})_3$. Другой пример комплексов с симметричными лигандами - $\text{Co}(\text{dpm})_3$ (рис. 2б). Первая работа, посвященная изучению кристаллического строения была опубликована лишь в 1986 г. [15], однако в ней были приведены только параметры ромбической элементарной ячейки ($a=10.5$, $b=18.7$, $c=19.4$ Å). В 2008 г. группа исследователей обратила внимание на наличие полиморфизма [16], было показано, что есть высокотемпературная и две низкотемпературные модификации. Одна из низкотемпературных модификаций является метастабильной. При комнатной температуре комплекс кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{3}c1$ {FECWEP02}, при низкой температуре – в $C2/c$ {FECWEP01} и $Pnma$ {FECWEP03} для стабильных и метастабильных модификаций соответственно. Структуры всех модификаций молекулярные, координационный полиэдр атома Со – искаженный октаэдр, образованный атомами О dpm-лигандов (Со–О 1.864(2)–1.876(2) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.5(1)–96.3(1)° для {FECWEP02}, Со–О 1.858(4)–1.882(4) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.3(2)–96.2(2)° для {FECWEP01}, Со–О 1.855(5)–1.867(5) Å, $\angle\text{OCoO}$ 87.5(2)–92.7(2)° для {FECWEP03}). Молекула $\text{Co}(\text{dpm})_3$ является хиральной, для нее различают левую спиральную форму Λ и правую спиральную форму Δ . Так как пространственные группы $P\bar{3}c1$ и $C2/c$ centrosymmetric, то в

кристаллографически независимой части соответствующих структур находятся по две молекулы $\text{Co}(\text{dpm})_3$, относящиеся к обеим хиральным формам. В случае метастабильной модификации $\{FECWEP03\}$ в кристаллографически независимой части содержится только одна молекула, которая разупорядочена под действием плоскости зеркального отражения, и, таким образом, содержит в себе Λ и Δ формы. Во всех трех модификациях трет-бутильные группы разупорядочены.

$\text{Co}(\text{tfac})_3$. Трифторацетилацетонат является несимметричным лигандом, поэтому в строении четырех и шестикоординированных комплексов возможны геометрические изомеры *mer* и *fac*. Как было показано в [17] $\{GUCGOA\}$, независимая часть структуры $\text{Co}(\text{tfac})_3$ содержит две молекулы, их строение показано на рис. 3. Обе относятся к *mer*-изомеру, остальные энантиомеры в структуре реализуются посредством центра инверсии. Различие этих молекул заключается в ориентации CF_3 -групп, что проявляется в кристаллической структуре.

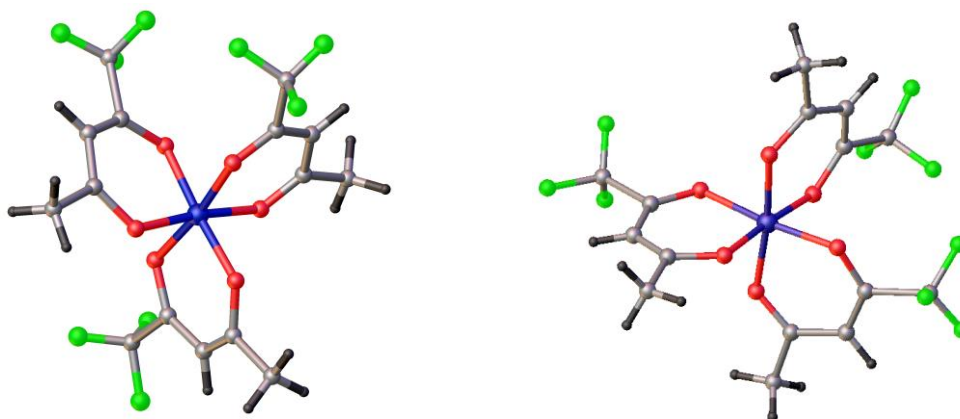


Рис. 3. Строение двух кристаллографически независимых молекул $\text{Co}(\text{tfac})_3$

Упаковка структуры $\text{Co}(\text{tfac})_3$ состоит из чередующихся слоев обеих независимых молекул параллельных плоскости (010). Между слоями реализуется серия $\text{C}\cdots\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ контактов в интервале 2.46–2.51 Å. Длина соответствующих контактов при этом намного меньше суммы ВДВ-радиусов атомов.

$\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$. Разнолигандный комплекс $\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$ имеет в своем составе симметричный *acac*-лиганд и пару несимметричных *tfac*-лигандов, поэтому, могут образоваться различные геометрические изомеры: *trans-cis*, *cis-trans* и *cis-cis*. В работе [18] $\{IMUDUQ\}$ была описана кристаллическая структура для *trans-cis* Λ - $\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$ (рис. 4). Координационный полиэдр атома Co – искаженный октаэдр, образованный атомами O β -дикетонатных лигандов ($\text{Co}\text{--}\text{O}$ 1.863(5)–1.902(4) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.7(2)–98.7(2)°).

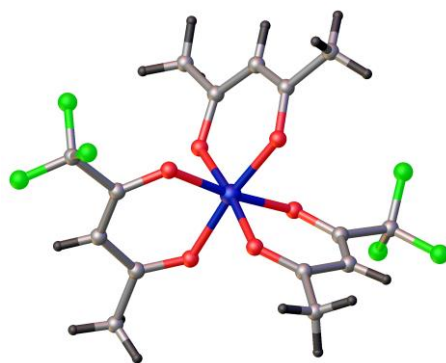


Рис. 4. Строение молекулы $\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$

$\text{Co}(\text{dbm})_3$. Комплекс $\text{Co}(\text{dbm})_3$ кристаллизуется в двух модификациях: триклинной $\{JINRIH01\}$ [19] и моноклинной $\{JINRIH02\}$ [20]. Между ними существует ряд заметных отличий. Как было обнаружено при исследовании триклинной модификации [19] $\{JINRIH01\}$, молекулы в комплексе $\text{Co}(\text{dbm})_3$ связаны между собой только Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Координационное окружение атома металла образуют атомы кислорода трех бидентатных dbm-лигандов с образованием искаженного октаэдра ($\text{Co}-\text{O}$ 1.896(3)–1.898(3) Å, $\angle\text{OCoO}$ 94.9(2)–96.1(2)°). Строение молекулы показано на рис. 5а.

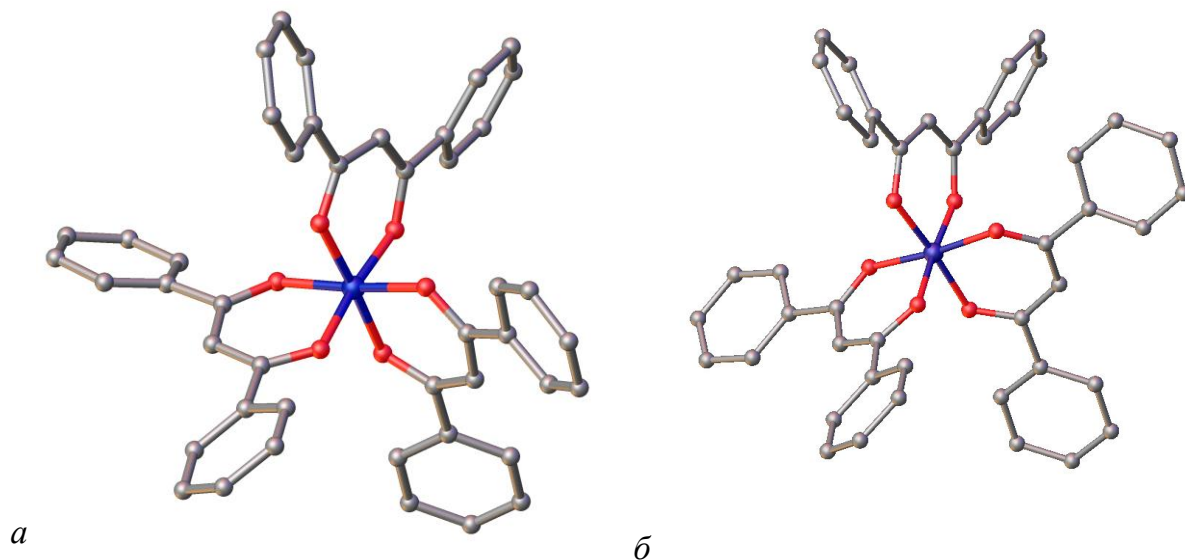


Рис. 5. Строение молекул $\text{Co}(\text{dbm})_3$ в триклинной модификации $\{JINRIH01\}$ (а) и в моноклинной модификации $\{JINRIH02\}$ (б). (Атомы водорода не показаны)

В [19] большое внимание было уделено изучению конформации фенильных колец, а именно, взаимному расположению плоскостей фенильных заместителей с соответствующими плоскостями хелатных металлоциклов. В [21] было показано, что некомпланарность двух концевых фенильных заместителей с плоскостью хелатного кольца аналогична ситуации с бициклическими ароматическими системами, такими

как бифенил и *p,p'*-битолил, для которых компланарность является напряженной конформацией. Авторы уверены, что развороты фенильных заместителей относительно хелатных металлоциклов обусловлены, как электронным, так и, в основном, стерическим фактором. Развороту фенильного заместителя в компланарное положение препятствует Н...Н отталкивание атома Н, связанного с атомом С γ и атома водорода в *орто*-положении фенильного кольца связанного с атомами С фенильных колец. Длина Н...Н контактов в структуре находится в диапазоне от 2.060 до 2.199 Å. Эти значения заметно меньше суммы ВдВ-радиусов.

Позднее теми же авторами была изучена моноклинная модификация $\text{Co}(\text{dbm})_3$ {JINRIH02}[20]. Координационное окружение атома металла образуют атомы кислорода трех бидентатных dbm-лигандов с образованием искаженного октаэдра (Co–O 1.872(3)–1.897(3) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.0(1)–96.2(1)°) (рис. 5б). Все длины связей в молекуле моноклинной модификации аналогичны длинам связей в триклинной модификации, однако заметное отличие наблюдается в положении фенильных колец. Хелатные циклы dbm-лигандов менее искажены по сравнению с триклинной модификацией.

Co(ba)₃ и **Co(btfac)₃**. При исследовании таких комплексов с несимметричными лигандами, содержащими ароматические заместители в [22] было обнаружено, что в растворе они существуют в виде *fac*- и, в большей части, *mer*-изомеров. Однако комплекс $\text{Co}(\text{btfac})_3$ {UKOVIN} кристаллизуется в виде *fac*-изомера, а $\text{Co}(\text{ba})_3$ – в виде *mer*-изомера {UKOVON} (рис. 6). Координационное окружение атома металла образуют атомы кислорода трех бидентатных ba- и btfac-лигандов с образованием искаженного октаэдра (Co–O 1.874(2)–1.889(3) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.5(1)–96.3(1)° и Co–O 1.869(3)–1.885(3) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.7(1)–95.9(1)° в комплексах $\text{Co}(\text{ba})_3$ и $\text{Co}(\text{btfac})_3$ соответственно).

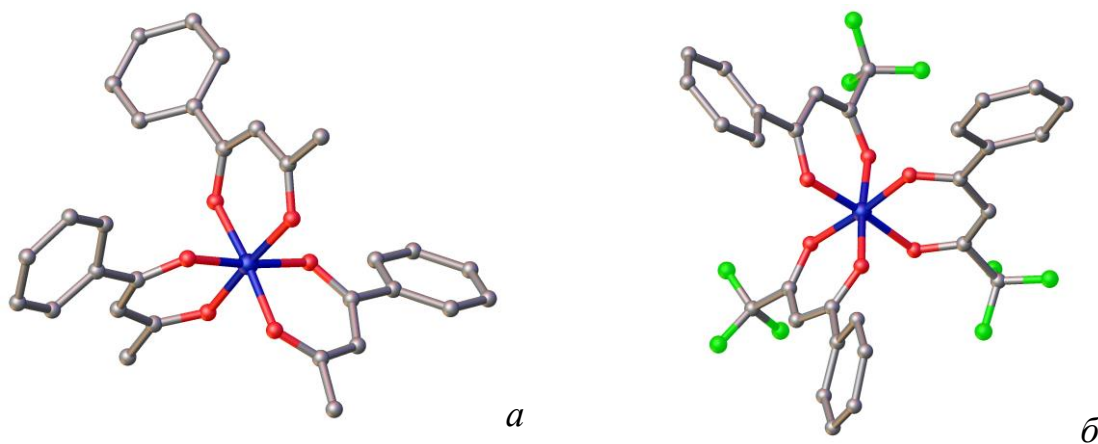


Рис. 6. Строение молекул $\text{Co}(\text{ba})_3$ (а) и $\text{Co}(\text{btfac})_3$ (б). (Атомы водорода не показаны)

В структуре $\text{Co}(\text{btfac})_3$ отмечены π - π взаимодействия между Ph-кольцами соседних молекул (3.671(3) Å), которые отсутствуют в $\text{Co}(\text{ba})_3$. Кроме того, в структуре $\text{Co}(\text{btfac})_3$ один атом F в каждой из трех CF_3 -групп участвует в водородных связях F...H-C 2.734(5)-2.751(6) Å.

1.1.2 Комплексы $\text{Co}(\text{II})$ с β -дикетонат-ионами – $\text{Co}(\beta\text{-dik})_2$

$\text{Co}(\text{acac})_2$. Получение мономерных β -дикетонатных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с плоскоквадратным окружением центрального атома долгое время представляло собой сложную задачу. При попытках получения ацетилацетоната $\text{Co}(\text{II})$ без включения в координационную сферу молекул растворителя образовывались только тетрамеры $\text{Co}_4(\text{acac})_8$ [23] (рис. 7а). Наконец в 2000 году появилось сообщение о том, что удалось получить мономерный комплекс $\text{Co}(\text{acac})_2$ $\{LIYLIO\}$ в среде этилового спирта без включения молекул растворителя в состав [24]. Однако, в 2010 году при попытке воспроизвести синтез было показано, что в таких условиях происходит образование комплекса $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{EtOH})_2$ [25]. Авторы [25] провели детальный разбор работы [24] и показали, что с большой вероятностью в синтезе была допущена загрязнение реакционной смеси ионами $\text{Cu}(\text{II})$, что привело к образованию кристаллов комплекса $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (рис. 7б), который изоструктурен $\{LIYLIO\}$. Основными доводами в пользу ошибки являлись: зеленый цвет кристаллов $\{LIYLIO\}$, характерный для кристаллов $\text{Cu}(\text{acac})_2$; незначительно различающиеся стереохимические характеристики $\{LIYLIO\}$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2$; при замене атома Co на Cu при уточнении структуры с использованием экспериментальных данных [24] происходит уменьшение $R1$ -фактора на 0.005 [25]. Совокупность данных фактов свидетельствует о том, что структура $\{LIYLIO\}$ не соответствует действительности.

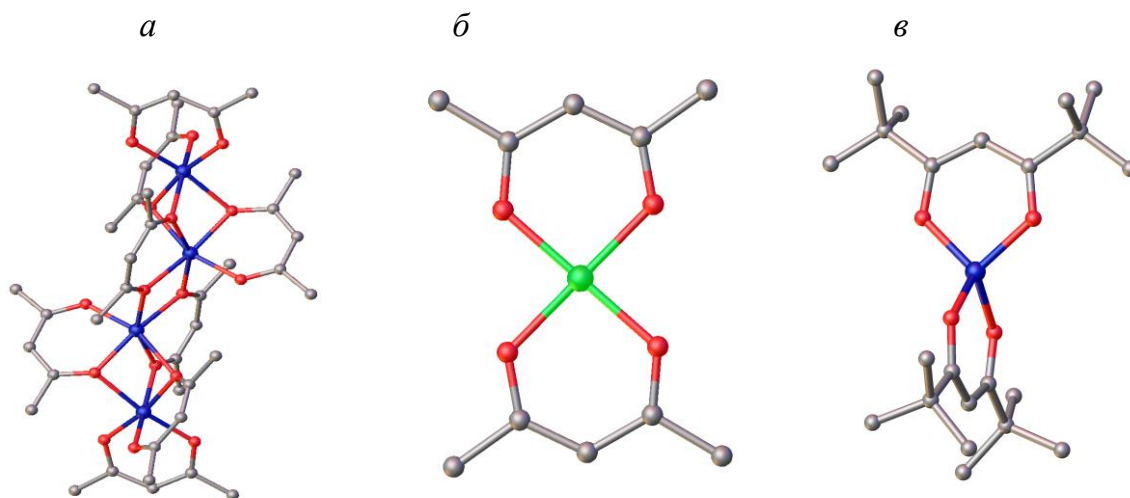


Рис. 7. Строение молекул: $\text{Co}_4(\text{acac})_8$ (а); $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (б); $\text{Co}(\text{dpm})_2$ (в).
(Атомы водорода не показаны)

Co(dpm)₂. Первые данные о структуре Co(dpm)₂ были опубликованы еще в 1964 году [24] ($a=b=10.67$, $c=21.87$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) {ZZZVBA}, однако непосредственно в работе была описана структура Zn(dpm)₂, а выводы о строении Co(dpm)₂ основывались на изоструктурности фаз. Впоследствии, структурные данные для Co(dpm)₂ были получены в [27]{ZZZVBA01} ($a=b=10.4718(2)$, $c=21.7983(3)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) и в [28]{ZZZVBA02} ($a=b=10.5256(6)$, $c=21.807(3)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

В отличие от структуры Co(асас)₂ хелатные циклы в структуре Co(dpm)₂ не лежат в одной плоскости (рис. 7в), а развернуты относительно друг друга на 90°. Это связано с тем, что атом Co лежит одновременно на оси второго порядка и на инверсионной оси четвертого порядка. Координационное окружение атома Co составляют атомы кислорода двух бидентатных dpm-лигандов (Co–O 1.931(1) Å, $\angle\text{OCoO}$ 95.46(6)°) с образованием тетраэдра (угол разворота хелатных колец $\Psi = 90^\circ$).

1.1.3 Комплексы Co(II), содержащие нейтральные диаминовые лиганды – Co(diam)(β-dik)₂

В силу того, что дикетонат-ион заряженная частица, для получения электронейтральных комплексов можно ввести в состав незаряженный лиганд, в частности, диаминовый лиганд. В таком случае, шестикоординированные нейтральные комплексы Co(II) содержат только два дикетонатных иона, а степень окисления атома Co равна +2.

Co(en)(dbm)₂. Впервые структура была описана в 1998 году [29] {GOBHEK}. Авторы утверждали, что структура описывается пространственной группой C_s, однако позднее в работах [30, 31]{GOBHEK01} и {GOBHEK02} было показано, что на самом деле пространственная группа C_{2/c}.

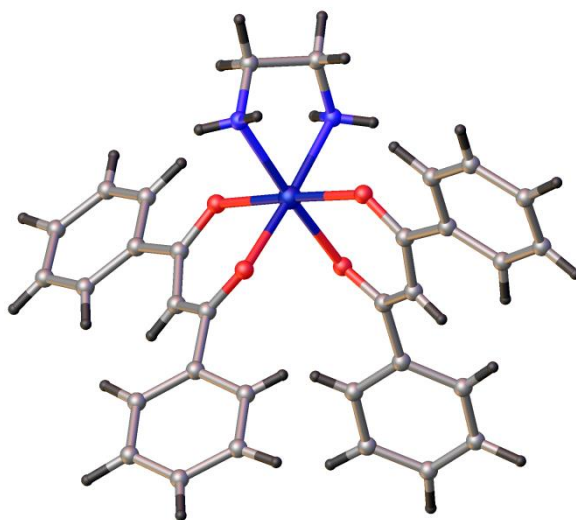


Рис. 8. Строение молекулы Co(en)(dbm)₂

Координационное окружение атома Co в комплексе [Co(en)(dbm)₂] (рис. 8) образуют четыре атома O двух бидентатных dbm-лигандов и два атома N этилендиамина с

образованием искаженного октаэдра (Co–O 2.053–2.059 Å, Co–N 2.147 Å, $\angle\text{OCoO}$ 87.1°, $\angle\text{NCoN}$ 81.5°).

Из четырех атомов водорода, связанных с атомами азота, три не принимают участия в водородных связях. Единственный укороченный контакт N–H...O соответствует довольно слабой водородной связи - N...O 3.186 Å (H...O 2.366 Å) [30].

Co(tmEDA)(acac)₂. Структура была определена в 2004 г. в работе [32] {IXOCED}. В этой же работе было продемонстрировано использование этого комплекса в качестве прекурсора для получения тонких пленок Co₃O₄ методом MOCVD.

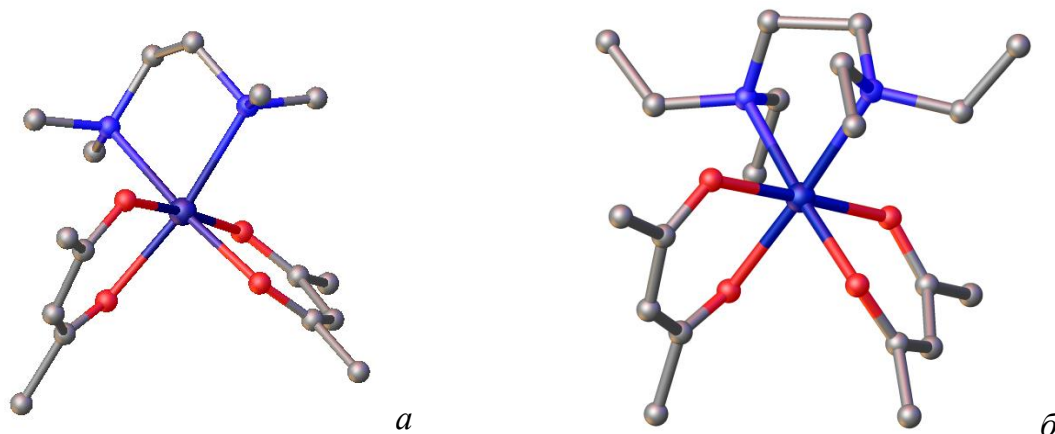


Рис. 9. Структура молекул Co(tmEDA)(acac)₂ (а) и Co(teEDA)(acac)₂ (б).
(Атомы водорода не показаны)

Изученный комплекс Co(tmEDA)(acac)₂ является *cis*-изомером. Координационное окружение атома Co - искаженный октаэдр (рис. 9а). Длины связей Co–O лежат в диапазоне 2.043(4)–2.090(4) Å, валентные углы $\angle\text{OCoO}$ 86.7(2)–88.1(2)°. Отмечено, что длины связей Co–O, расположенных в *trans*-положении к атомам азота несколько больше. В tmEDA-лиганде длины связей Co–N 2.237(5) и 2.218(6) Å, а $\angle\text{NCoN}$ 82.3(2)°.

Co(teEDA)(acac)₂. В рамках изучения новых производных Co(acac)₂ с диаминами в работе [33] был получен комплекс, в котором при атомах N использовались этильные заместители {JABJOL}. В работе [34] {JABJOL01} было показано, что истинная пространственная группа не *Cs*, а *C2/c*.

Искаженно-октаэдрическое окружение Co(II) в {JABJOL01} образуют атомы кислорода двух бидентатных acac-лигандов и атомы азота teEDA-лиганда (Co–O 2.037–2.071 Å, Co–N 2.262 Å, $\angle\text{OCoO}$ 87.2°, $\angle\text{NCoN}$ 82.2°) (рис. 9б).

Co(tmEDA)(hfac)₂. Комплекс был получен в качестве прекурсора для получения тонких пленок оксидов кобальта методом MOCVD [35]. Координационное окружение атома Co (рис. 10) довольно близко к октаэдрическому и образовано четырьмя атомами O двух hfac лигандов (Co–O 2.060(1)–2.087(1) Å, $\angle\text{OCoO}$ 86.76(4), 86.87(4)°) и двумя

атомами N tmeda-лиганда (Co–N 2.159(1), 2.165(1) Å, ∠NCoN 84.33(4)°). Несмотря на наличие множества электроотрицательных атомов, в структуре {YOMSID} не обнаружены межмолекулярные водородные связи. При сравнении структуры Co(tmeda)(hfac)₂ [35] со структурами Co(tmeda)(acac)₂ [32] и Co(teeda)(acac)₂ [33, 34] можно отметить, что длины хелатных связей Co–O в комплексах примерно одинаковы, в то время как длины связей Co–N короче соответствующих в комплексах с acac-лигандами. Авторы [35] связывают данный факт с повышением кислотности по Льюису центрального атома Co(II), что в свою очередь усиливает его взаимодействие с диаминовым лигандом.

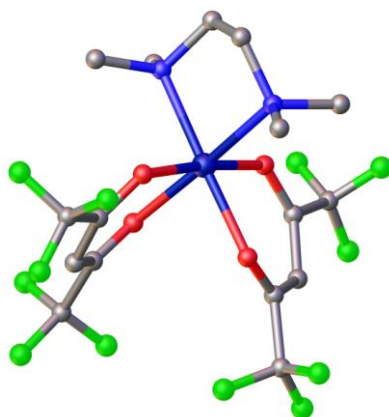


Рис. 10. Строение молекулы Co(tmeda)(hfac)₂. (Атомы водорода не показаны)

Комплексы Co(tmeda)(thtf)₂ {NIQKIH} и Co(dmeda)(thtf)₂ {NIQKOH} [36] необычны тем, что имеют гетероцикл с атомом S в качестве одного из концевых заместителей β-дикетонатного лиганда.

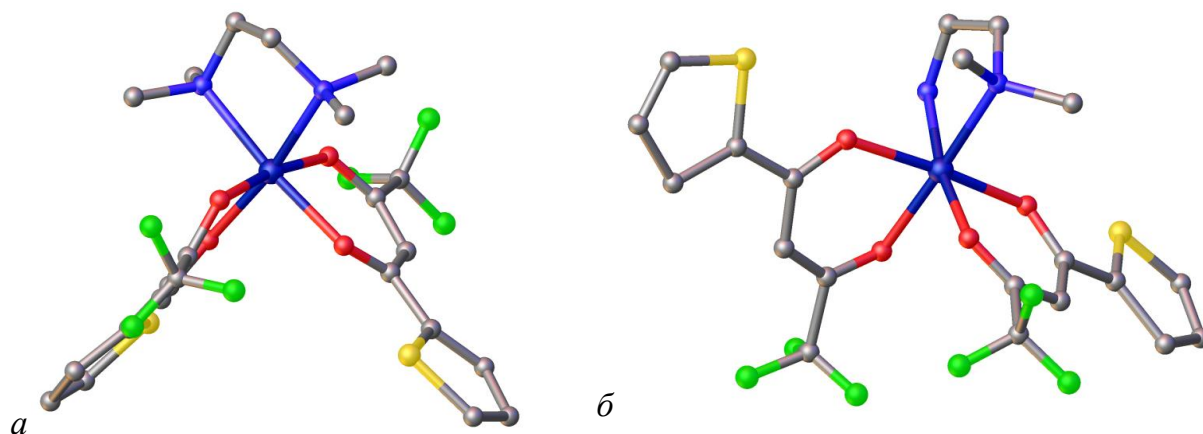


Рис. 11. Строение молекул Co(tmeda)(thtf)₂ (а) и Co(dmeda)(thtf)₂ (б). (Атомы водорода не показаны)

Структуры Co(dmeda)(thtf)₂ и Co(tmeda)(thtf)₂ молекулярные. Координационное окружение атома Co образуют четыре атома O двух бидентатных thtf-лигандов и два атома N dmeda-лиганда в Co(dmeda)(thtf)₂ (рис. 11а) и tmeda-лиганда в Co(tmeda)(thtf)₂

(рис. 11б). Характеристики координационного октаэдра в случае $\text{Co}(\text{dmeda})(\text{thtf})_2$: $\text{Co}-\text{O}$ 2.061(5)–2.101(5) Å, $\text{Co}-\text{N}$ 2.134(6), 2.224(5) Å, $\angle\text{OCoO}$ 85.7(2), 88.6(2)°, $\angle\text{NCoN}$ 81.7(2)°. Близкие характеристики имеет координационный полиэдр в $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{thtf})_2$ $\text{Co}-\text{O}$ 2.063(3)–2.089(3) Å, $\text{Co}-\text{N}$ 2.215(4), 2.221(4) Å, $\angle\text{OCoO}$ 86.9(1), 87.5(1)°, $\angle\text{NCoN}$ 82.6(2)°.

Одновременное присутствие в лигандах атомов Н, S, О и сильно электроотрицательных атомов F способствует образованию межмолекулярных водородных связей, в то время как расположение лигандов и расположение заместителей не препятствует и внутримолекулярным взаимодействиям. В структуре $\text{Co}(\text{dmeda})(\text{thtf})_2$ отмечены межмолекулярные водородные связи 2.75 Å между атомом S thtf-лиганда и атомом Н amino-группы tmeda-лиганда. Кроме того, отмечены взаимодействия атомов F thtf-лиганда с атомами Н dmeda-лиганда 2.40 Å. При полной замене аминных Н на метильные заместители в tmeda-лиганде уменьшается возможность образования водородной связи, поэтому в структуре $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2$ водородные связи не образуются.

1.1.4 Комплексы $\text{Co}(\text{II})$ с кетоиминатными лигандами – $\text{Co}(i\text{-}\beta\text{-dik})_2$

Кетоиминатные лиганды интересны в первую очередь тем, что при атоме N есть заместитель R_3 (рис. 12а), в качестве которого может выступать как атом Н, так и алкильные группы. Вид этих заместителей может оказывать значительное влияние на кристаллическую упаковку и физико-химические свойства образованного комплекса.

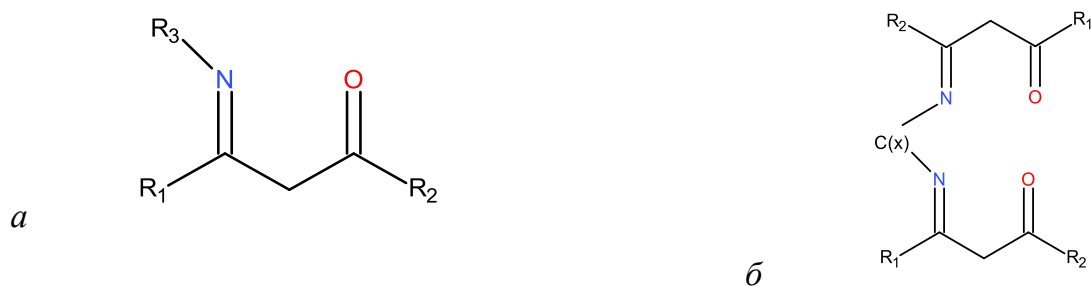


Рис. 12. Строение кетоиминатного лиганда (а) и тетрадентатного кетоиминатного лиганда (б)

Среди данного класса можно выделить особую группу комплексов с четырехкоординированным лигандом, представляющим собой пару кетоиминатов, связанных между собой углеродным мостиком через атомы N (рис. 12б). По данным CSD комплексы Co с такими лигандами по сравнению с комплексами, включающими в себя $\beta\text{-dik}$ изучены в гораздо меньшей степени. Известно всего 7 кристаллических структур комплексов Co с парой кетоиминатных лигандов и две с «двойным» кетоиминатным

лигандом, отвечающие при этом требованию электронейтральности и отсутствию каких-либо дополнительных составляющих, таких как, например, растворитель.

Co(tfEti-hfac)₂. Комплекс является производным от Co(hfac)₂ с трифторэтильной группировкой при атоме N [37]{NACPEM}. Координационный полиэдр атома Co – искаженный тетраэдр ($\Psi=70.6^\circ$), образованный донорными атомами N и O кетоиминатных лигандов (Co–O 1.91(2), 1.92(2) Å, Co–N 2.00(2), 2.00(2) Å, $\angle\text{OCoN}$ 96.1(7), 96.3(3) $^\circ$) (рис. 13).

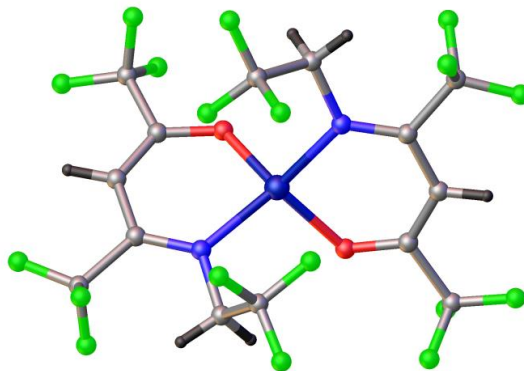
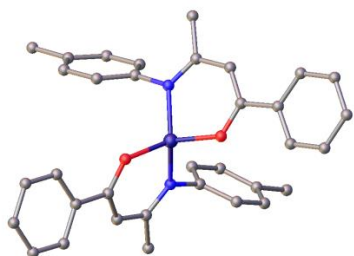


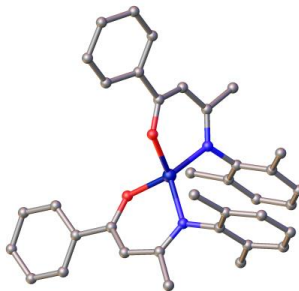
Рис. 13. Строение молекулы Co(tfEti-hfac)₂

Co(Aryli-ba)₂. Комплексы являются производными Co(ba)₂ и различаются ароматическими Aryl-радикалами при атомах N [38]. Строение комплексов Co(Aryli-ba)₂ представлено на рис. 14.

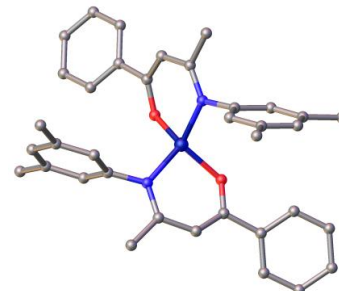
{WAYKUE}



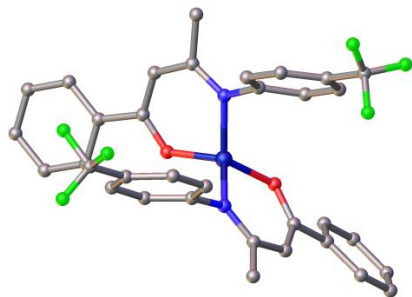
{WAYLAL}



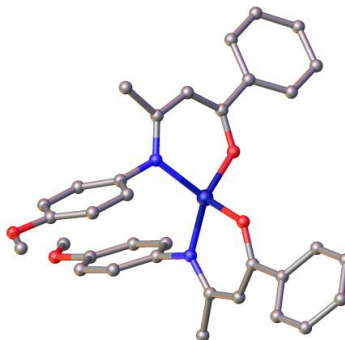
{WAYLEP}



{WAYLIT}



{WAYLOZ}



{WAYLUF}

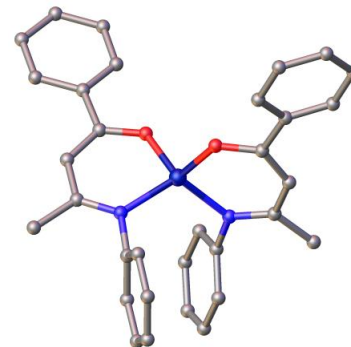


Рис. 14. Строение молекул Co(Aryli-ba)₂. (Атомы водорода не показаны)

В табл. 1 приведены обозначения ароматических радикалов, длины связей и углы в координационном полиэдре атомов Co, а также угол Ψ между плоскостями лигандов. Данный угол варьируется от почти идеального прямого угла 89.5° для комплекса {WAYLOZ} до 80.2° для {WAYLEP}.

Т а б л и ц а 1

Геометрические характеристики комплексов Co(Aryli-ba)₂

Комплекс	WAYLUF	WAYKUE	WAYLAL	WAYLEP	WAYLIT	WAYLOZ
Aryli	Ph	p-Tol	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
Co–O, Å	1.917(3) 1.914(3)	1.920(1) 1.920(1)	1.931(1)	1.910(1)	1.916(2) 1.907(2)	1.931(3) 1.927(3)
Co–N, Å	1.951(3) 1.958(3)	1.970(1) 1.964(1)	1.986(1)	1.950(1)	1.964(2) 1.965(2)	1.964(3) 1.967(3)
$\angle\text{OCoO}$,	112.9(1)	118.19(6)	109.19(7)	121.40(8)	114.57(7)	113.5(1)
$\angle\text{OCoN}$, °	96.3(1)	96.57(6)			97.28(7)	95.9(1)
	97.2(1)	96.42(6)	95.13(4)	95.98(5)	95.81(7)	96.7(1)
	117.3(1)	116.60(6)	119.10(5)	110.59(6)	117.15(8)	114.6(1)
	119.2(1)	112.11(6)			122.70(7)	18.8(1)
$\angle\text{NCoN}$	115.4(1)	118.37(6)	120.41(7)	124.49(8)	110.76(8)	118.7(1)
Ψ , °	86.67	86.75	85.95	80.02	84.23	89.50

Ароматические кольца практически плоские, за исключением {WAYLAL} в котором две N-арильные группы отклоняются приблизительно на 5° от идеальной плоскости и одна орто-метильная группа каждого кольца расположена строго напротив центра другого N-арильного цикла. Таким образом, длина самого короткого контакта между орто-углеродом и другим ароматическим кольцом составляет 3.35 \AA , а соответствующий атом водорода находится на расстоянии 2.71 \AA , что находится в пределах Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Для того, чтобы такое положение бензольных колец стало возможным, хелатные циклы искажаются таким образом, что каждая из плоскостей OCCCН придвигается ко второму атому N, а атом Co выходит из этой плоскости на 0.38 \AA . Авторы полагают, что это искажение обуславливается π -стекингом и квадрупольным взаимодействием метильной группы с ароматическим кольцом.

К началу исследования было известно всего две структуры комплексов Co(II) с «двойными» кетоиминатными лигандами Co[en(ba)₂], {EBAICO} {EBAICO01} [39, 40] (рис. 15а) и Co[en(dphac)₂] {MAMTOJ} [41] (рис. 15б).

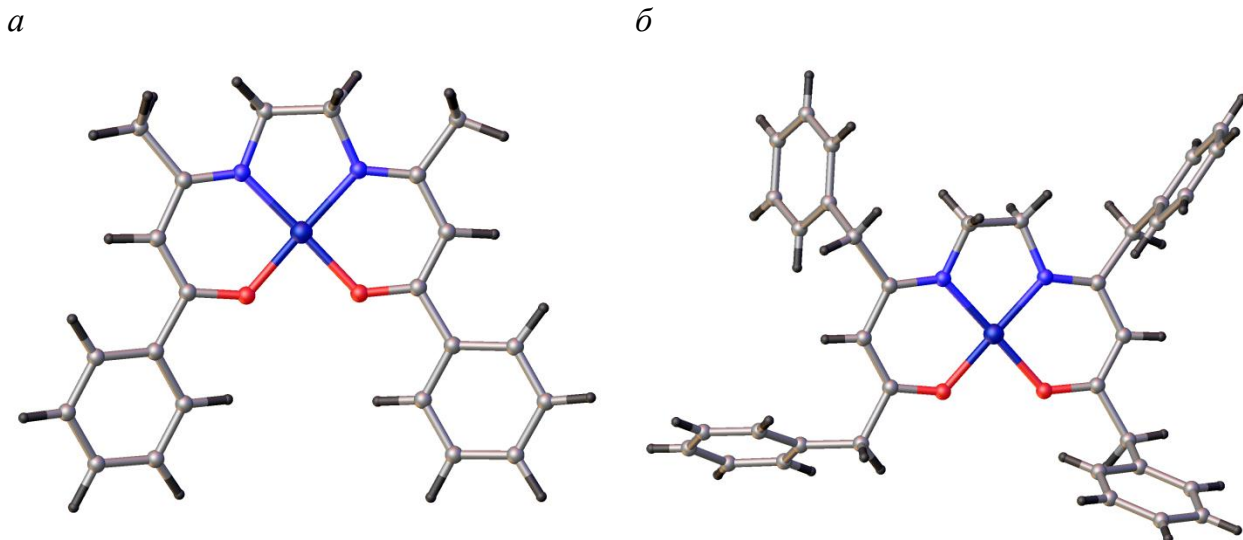


Рис. 15. Строение молекул $\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$ (а) и $\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$ (б)

Координационное окружение атома Co является практически квадратным. Геометрические характеристики координационного полиэдра $\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$: $\text{Co}-\text{O}$ 1.855, 1.846 Å, $\text{Co}-\text{N}$ 1.866, 1.862 Å, $\angle\text{NCoN}$ 87.7°, $\angle\text{NCoO}$ 93.6, 93.9°. В случае $\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$: $\text{Co}-\text{O}$ 1.852(1), 1.854(1) Å, $\text{Co}-\text{N}$ 1.858(1), 1.862(1) Å, $\angle\text{NCoN}$ 87.4(1)°, $\angle\text{NCoO}$ 94.1(1), 94.3(1)°. В комплексе $\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$ угол Ψ между двумя плоскостями OCoN равен 5.0, а для $\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$ – 3.4°.

В работах по исследованию взаимодействия ароматических систем утверждается, что пары молекул бензола существуют предпочтительно в Т-образной конформации, где стэкинг-взаимодействия типа «лицом к лицу» (face to face, FF) обычно представлены для систем имеющих частичные заряды (например, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{F}_6$), или кольцевых систем большего размера по сравнению с фенильной группой. Как следует из теоретических расчетов [42], глобальный минимум для двух молекул бензола – это расположение «край к лицу» (edge to face, EF) с расстоянием 5.0 Å между центрами колец. В то время как, расположение «точка к лицу» (point to face, PF) и параллельно сдвинутая FF с соответствующими расстояниями в 5.2 и 4.5 Å имеют энергии взаимодействия выше на 0.7-0.8 кДж/моль.

В структуре $\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$ межароматические взаимодействия между центросимметричными димерами не найдены. Однако, между парами молекул была обнаружена сетка из двух FF стекингов и трех EF контактов. Смещенное FF взаимодействие было найдено для двух пар ароматических колец с межплоскостным расстоянием 3.5 Å и междуцентровым – 4.5 и 4.7 Å. Кроме того, другая пара колец образует два типа EF контактов, один из которых находится прямо над центром, а другой смещен на 0.6 Å.

1.1.5 Комплексы Co(II) с дииминатными лигандами – Co(*i*-β-dik)₂

Дииминатные лиганды потенциально имеют наиболее сложное строение из всех рассмотренных, так как оба атома азота, замещающих атомы кислорода в β-дикетонатах, могут иметь заместители. Однако в силу сложности синтеза таких соединений на данный момент известно всего три кристаллические структуры: **Co(*ii*-pbm)₂** {FEYMIG} [43], **Co(Ar5*i*-pbm)₂** {ONEGEU} [44] и **Co(*ii*-Mesac)₂** {REKVUA}[45] (рис. 16). Координационное окружение атома Co – квадрат из четырех атомов азота [Co–N 1.835, 1.861 Å, ∠NCoN 90.08; 90.08° для Co(*ii*-pbm)₂, 1.962(2), 1.880(3) Å, ∠NCoN 88.84; 88.84° для Co(Ar5*i*-pbm)₂, 1.854(1)–1.867(1) Å, ∠NCoN 89.85; 90.00° для Co(*ii*-Mesac)₂] без тетраэдрического искажения, так как во всех случаях атом Co лежит в центре инверсии.

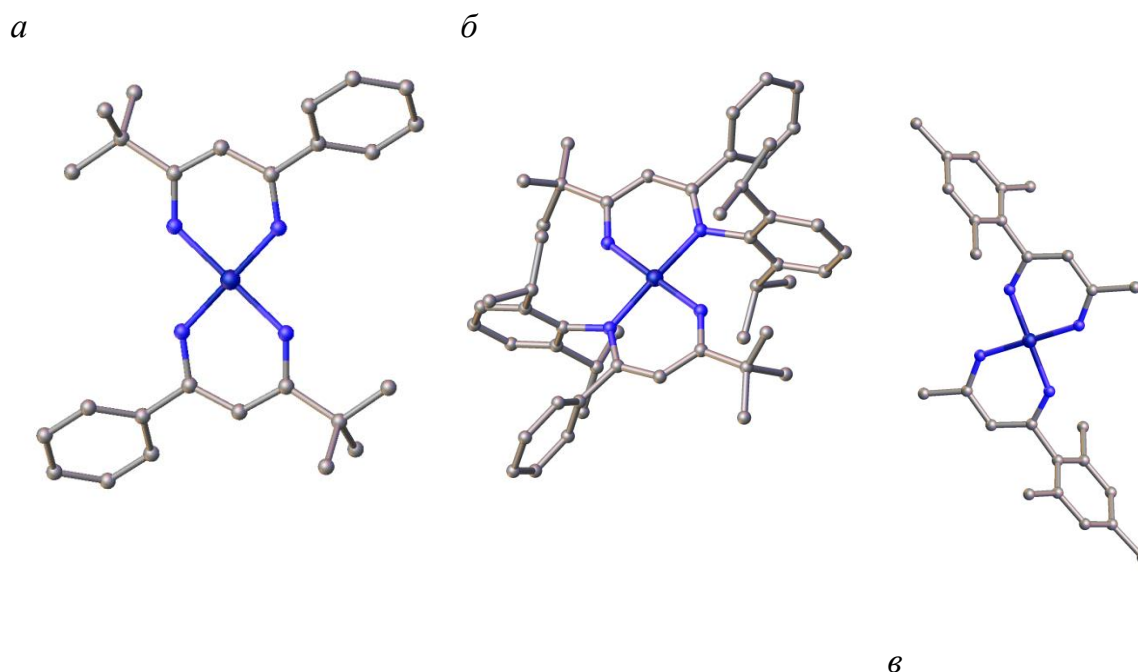


Рис. 16. Строение молекул: Co(*ii*-pbm)₂ (а), Co(Ar5*ii*-pbm)₂ (б), Co(*ii*-Mesac)₂ (в).
(Атомы водорода не показаны)

Таким образом, литературный обзор кристаллических структур Co(III) и Co(II) с β-дикетонат-ионами и их производными показал, что при проведении сравнительного кристаллохимического анализа в качестве основной характеристики можно использовать координационное окружение центрального атома. Такое окружение может быть октаэдрическим, тетраэдрическим и квадратным. Далее мы будем придерживаться классификации структур именно по этим признакам.

1.2 Кристаллические структуры комплексов Ir(I)

1.2.1 Комплексы Ir(I) с β -дикетонат-ионами и карбонильными группами – $Ir(CO)_2L$

$Ir(CO)_2(acac)$. Несмотря на то, что этот комплекс известен еще с 1968 г., его структура $\{ACRHCOS\}$ была определена только в 2009 г. [46]. Две группы авторов независимо друг от друга изучили строение $Ir(CO)_2(acac)$ при комнатной температуре [47] $\{ACRHCOS02\}$ и при 100 К [48] $\{ACRHCOS01\}$. В целом, понижение температуры повлияло только на длины связей и параметры элементарной ячейки, которые ожидаемо уменьшились.

Строение молекул $Ir(CO)_2(acac)$ показано на рис. 17. Координационное окружение атома Co является почти идеальным квадратом и образовано двумя атомами С карбонильных лигандов ($Ir-C$ 1.826(3), 1.838(5) Å, $\angle CIrC$ 88.7(2)°) и двумя атомами О асак-лиганда ($Ir-O$ 2.043(3), 2.048(2) Å, $\angle OIrO$ 89.3(1)°).

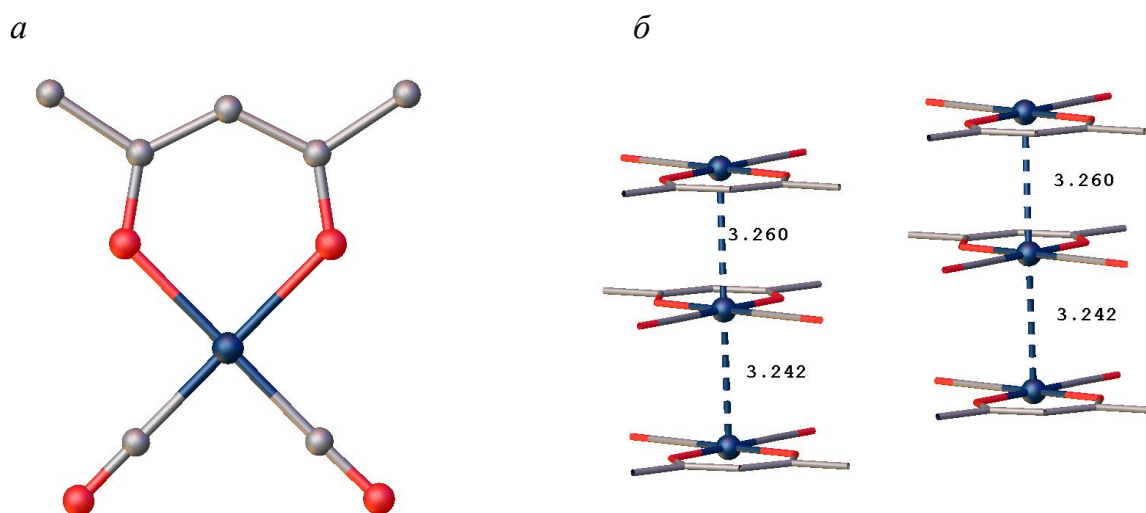


Рис. 17. Строение комплекса $Ir(CO)_2(acac)$ (а) и организация стопок вдоль направления a по принципу «голова»-«хвост» (б). (Показаны контакты $Ir...Ir$, атомы водорода не показаны)

Авторы [47] показали, что в структуре реализуется стопочная укладка молекул вдоль направления $[100]$ с параллельным расположением хелатных циклов. Хелатные циклы практически перпендикулярны этому направлению, соответствующий угол равен 88.6°. Между атомами Ir соседних молекул возникают укороченные контакты длиной 3.242 и 3.260 Å. Соседние молекулы в стопке развернуты друг относительно друга на 180°. Молекулы в соседних стопках смещены на половину длины укороченного контакта $Ir...Ir$.

Ir(CO)₂(*p*-Toli-acac). Строение молекулы показано на рис. 18. Координационное окружение центрального атома Ir искаженно-квадратное и состоит из двух атомов углерода карбонильных лигандов, а также атомов O и N кетоиминатного лиганда. Известно четыре полиморфные модификации, различающихся цветом - желтая (триклинная), янтарная (моноклинная), оранжевая (моноклинная, низкотемпературная) и оранжевая (ромбическая) [49]. Геометрические характеристики молекул полиморфных модификаций приведены в табл. 2. Кристаллы разных полиморфных модификаций отличаются не только цветом, но и люминисценцией. Между молекулами в различных полиморфных модификациях не найдено каких-либо значимых отличий. Различия полиморфных модификаций проявляется только в упаковке молекул и межмолекулярных взаимодействиях.

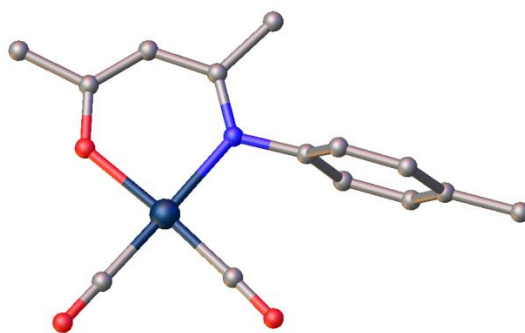


Рис. 18. Строение молекулы Ir(CO)₂(*p*-Toli-acac). (Атомы водорода не показаны)

В молекулах янтарного полиморфа ароматический цикл повернут относительно хелатного на 93.8°. Молекулы образуют димеры как показано на рис. 19а за счет короткого взаимодействия Ir...Ir 3.554 Å при 90 К. При комнатной температуре расстояние Ir...Ir в димерах увеличивается до 3.661 Å.

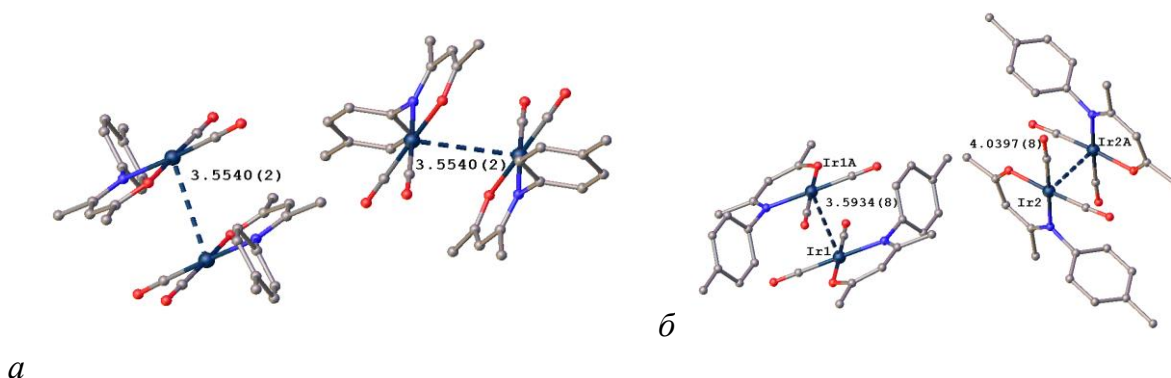


Рис. 19. Взаимное расположение димеров в структурах янтарной (а) и желтой (б) полиморфных модификаций Ir(CO)₂(*p*-Toli-acac). (Атомы водорода не показаны)

В независимой части элементарной ячейки желтого полиморфа $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-Toli-асас})$ находится две молекулы. В этих молекулах углы между ароматическим кольцом и хелатным циклом составляют 91.6° и 86.9° . Молекулы образуют димеры двух типов, что показано на рис. 19б. Если первый тип димеров схож с димерами в структуре янтарного полиморфа при 90 К (расстояние $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ 3.593 Å), то во втором типе расстояние $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ значительно больше - 4.040 Å. При нагреве до комнатной температуры эти расстояния увеличиваются до 3.736 Å и 4.126 Å, соответственно.

Кристаллы оранжевого полиморфа $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-Toli-асас})$ существуют только при комнатной температуре, а при охлаждении переходят в низкотемпературную (LT) оранжевую фазу. При комнатной температуре в независимой части оранжевого полиморфа содержится половина молекулы, вторая же половина генерируется за счет плоскости зеркального отражения. Благодаря данной симметрии плоскость ароматического кольца перпендикулярна хелатному циклу. При комнатной температуре молекулы оранжевого полиморфа образуют бесконечные стопки, растущие вдоль оси b , с расстоянием $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ равным 3.606 Å (рис. 20а). Угол $\angle\text{IrIrIr}$ в стопках равен 150.2° .

При охлаждении происходит постепенный переход в низкотемпературную оранжевую фазу. Симметрия кристалла понижается и в независимой части оказывается одна молекула, а не половина. Несмотря на то, что оранжевый и низкотемпературный оранжевый полиморфы обладают схожим молекулярным строением, их упаковки заметно отличаются. Это выражается в том, что расстояния $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ в цепочке начинают чередоваться (рис. 20б).

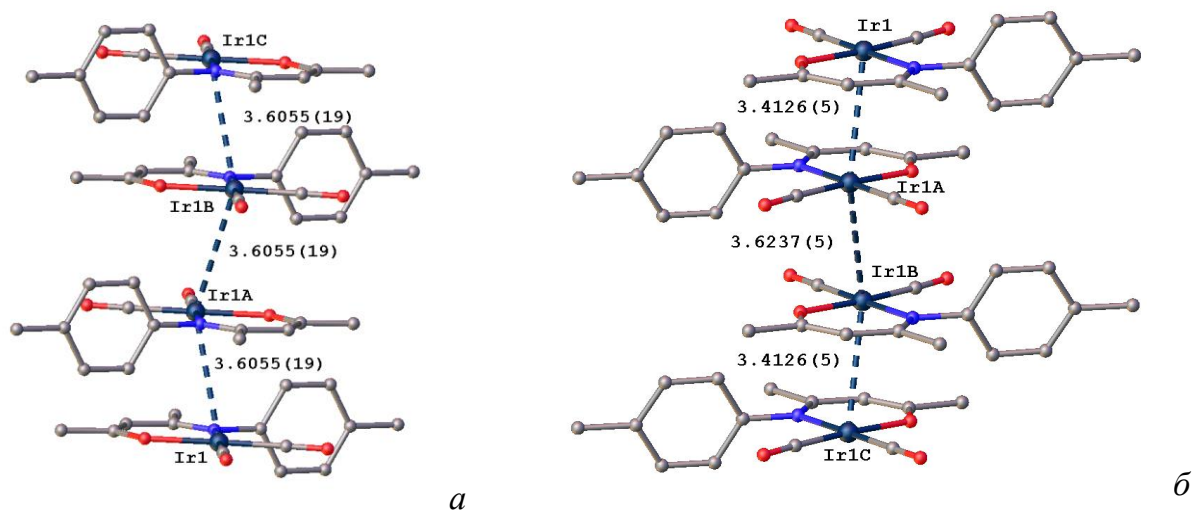


Рис. 20. Стопки молекул в оранжевой (а) и низкотемпературной оранжевой (б) полиморфных модификациях $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-Toli-асас})$. (Атомы водорода не показаны)

Структурные характеристики комплексов Ir(CO)₂(p-Tol_i-асас) в полиморфных модификациях

Модификация	Янтарная	Янтарная	Желтая	Желтая	Оранжевая	Оранжевая ЛТ	Оранжевая ЛТ
Код CSD	XOFQOZ	XOFQOZ02	XOFQOZ06	XOFQOZ05	XOFQOZ04	XOFQOZ03	XOFQOZ01
Температура, К	296(2)	90(2)	296(2)	90(2)	298(2)	90(2)	20(2)
Ir–C, Å	1.829(4), 1.847(4)	1.840(2), 1.858(2)	1.839(13)– 1.862(14)	1.845(11)– 1.861(10)	1.831(3), 1.849(4)	1.838(4), 1.855(4)	1.842(3), 1.854(3)
Ir–O, Å	2.022(2)	2.0236(15)	2.006(7), 2.032(7)	2.022(6), 2.028(6)	2.024(2)	2.033(2)	2.031(2)
Ir–N, Å	2.053(3)	2.058(2)	2.054(9), 2.052(9)	2.045(8), 2.063(8)	2.064(3)	2.065(3)	2.063(2)
∠OIrN, °	90.1(1)	90.17(6)	89.8(3), 89.7(3)	89.6(3), 89.7(3)	90.32(9)	90.5(1)	90.79(9)
∠ClrC, °	87.3(2)	87.70(9)	87.9(6), 87.5(6)	87.9(5), 87.9(5)	86.6(1)	86.0(2)	86.5(1)
Объединение молекул	димеры	димеры	димеры	димеры	стопки	стопки	стопки
Ir...Ir, Å	3.6609(3)	3.5540(2)	3.7362(9)– 4.1264(10)	3.5934(8)– 4.0397(8)	3.6055(18)	3.4126(5), 3.6237(5)	3.3402(4), 3.6396(4)

1.2.2 Комплексы Ir(I) с β -дикетонат-ионами и циклооктадиеном – Ir(cod)L

1,5-циклооктадиен (**cod**) представляет большой интерес как бидентатный лиганд, который может быть координирован к атому металла этиленовыми фрагментами. Таким образом, чаще всего происходит координация с образованием хелатного цикла, однако возможно и образование связи только с одной этиленовой группой. Так, в комплексе Co(cod)₂ реализуются оба способа координации [50, 51]. Для описания структур комплексов с cod-лигандами удобно ввести фиктивные атомы C', расположенные на серединах двойных связей C=C, и рассматривать их как донорные атомы лиганда.

Ir(cod)(acac) [52], **Ir(cod)(hfac)** [53]. Строение молекул показано на рис. 21, координационное окружение центрального атома Ir искаженно-квадратное и состоит из двух атомов O асac-лиганда (Ir–O 2.0445(2), 2.0385(2) Å, \angle OIrO 91.57(1)° для Ir(cod)(acac) и Ir–O 2.0643(2)– 2.0731(2) Å, \angle OIrO 90.57(1), 90.87(1)° для Ir(cod)(hfac)) и двух атомов C' cod-лиганда (Ir–C' 1.9719(2), 1.9714(2) Å, \angle C'IrC' 88.80(1)° для Ir(cod)(acac) и Ir–C' 1.9756(2)– 1.9875(2) Å, \angle C'IrC' 88.33(1), 88.51(1)° для Ir(cod)(hfac)).

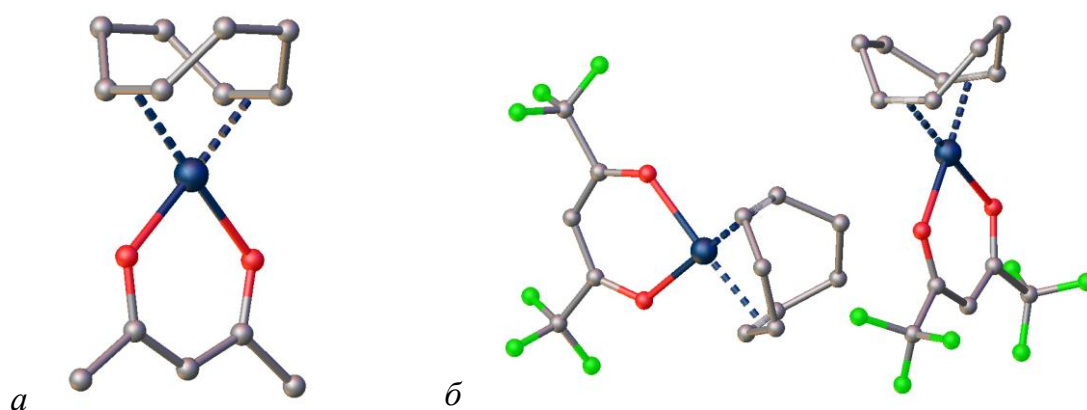


Рис. 21. Строение молекулы Ir(cod)(acac) (а) и двух кристаллографически независимых молекул Ir(cod)(hfac) (б). (Атомы водорода не показаны)

1.3 Подходы к анализу межмолекулярных взаимодействий в структуре

При анализе межмолекулярных взаимодействий необходимо учитывать возможность существования одновременно несколько типов таких взаимодействий: Ван-дер-Ваальсовы контакты, водородные связи, π -стекинг и другие специфические невалентные взаимодействия. В отличие от органических молекул, в комплексах металлов с плоской или иной «открытой» координацией металла возможны дополнительные взаимодействия центрального атома с донорными атомами соседних

молекул. Это может обуславливать параллельную (стопочную) укладку молекул, прежде всего плоских.

Определение границ молекулы в кристалле является сложной задачей, однако она представляет большой интерес. В кристаллах каждая часть пространства описывается функцией электронной плотности и существует задача по разбиению этого пространства на части, относящиеся к разным молекулам, что важно, например, для определения дипольных моментов молекул. Существует несколько подходов для разбиения электронной плотности в кристалле, отличающихся по возможностям применения и трудоемкости расчета.

Метод полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) является геометрическим методом описания поверхности молекулы в кристалле. Молекула представляется совокупностью ПВД для отдельных атомов, входящих в ее состав. Для построения ПВД атома А находят ближайшие соседние атомы В_і, и строят плоскости перпендикулярные вектору АВ_і и проходящие через его середину. Объем ограниченный этими плоскостями и является ПВД [54]. При данном подходе пространство кристалла не содержит пустот.

Обобщенный подход Вигнера-Зейтца (Generalized Wigner-Seitz) распространяет описание структур металлов на основе ячеек Вигнера-Зейтца [55] к молекулярным структурам. Данный подход был применен Коппенсом для расчетов зарядов молекулярных ионов [56, 57], а также дипольных и квадрупольных моментов молекул [58, 59]. Молекулярная поверхность в данном случае описывается уравнением

$$\left| \frac{\vec{r}_A \cdot \vec{u}_{AB}}{R_A} \right| = \left| \frac{\vec{r}_B \cdot \vec{u}_{AB}}{R_B} \right| ,$$

где \vec{r}_A, \vec{r}_B - радиус-вектора атомов А и В, \vec{u}_{AB} – единичный вектор, связывающий атомы А и В, а R_A, R_B – ВдВ радиусы атомов А и В. Недостатком такого подхода является зависимость от выбранной системы атомных радиусов.

Еще одним примером является представление молекулы в теории Бейдера как совокупности атомных бассейнов [60]. В данной теории атомный бассейн ограничивается поверхностью нулевого потока электронной плотности, что выражается уравнением

$$\vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 ,$$

где $\vec{n}(\vec{r})$ – нормаль к поверхности, а $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$ – градиент электронной плотности в кристалле. Атомные бассейны зависят только от функции электронной плотности в кристалле, поэтому они очень зависят от выбора модели электронной плотности. Стоит отметить, что расчет атомных бассейнов и их интегральных свойств (таких как заряд) на персональном компьютере является очень времязатратным.

Для описания молекулы по Хиршфельду [61] вводят весовую функцию $w(r^{\rightarrow})$, которую рассчитывают по формуле:

$$w(r^{\rightarrow}) = \sum_{(A \in molecule)} \rho_A(r^{\rightarrow}) / \sum_{(A \in crystal)} \rho_A(r^{\rightarrow}),$$

где $\rho_A(r^{\rightarrow})$ – сферическая функция электронной плотности атома А. Таким образом, $w(r^{\rightarrow})$ является вкладом молекулы в общую электронную плотность и принимает значения от 0 до 1. Различные свойства молекулы рассчитывают интегрированием функции $w(r^{\rightarrow})\rho(r^{\rightarrow})$. Основной особенностью данного подхода является отсутствие четких границ молекул.

Использование поверхности Хиршфельда (ПХ) [62] основано на разделении пространства кристалла, где молекулу определяют как область, где $w(r^{\rightarrow}) \geq 0.5$. Свойства молекулы при этом рассчитывают интегрированием внутри этой области. Данный подход показал свое преимущество при расчетах дипольных моментов молекул.

Для изучения и описания формы ПХ применяют несколько различных характеристик, таких как объем (V_H) и площадь (S_H). Кроме того, применяют две характеристики, описывающие отличие формы тела от сферической: шаровидность (G) и асферичность (Ω). Шаровидность – мера степени отличия площади тела поверхности от площади сферы того же объема и выражается уравнением $G = (36\pi V_H^2)^{1/3}/S_H$. Таким образом, для сферы $G=1$ и это значение уменьшается по мере усложнения формы. Асферичность является мерой анизотропности и рассчитывается по формуле

$$\Omega = \frac{1}{2 \left\{ \sum_{i \neq j} [(\lambda_i - \lambda_j)^2] \right\} \left\{ \sum_{i \neq j} \lambda_i^2 \right\}^{-2}},$$

где λ_i – три главных момента инерции точек поверхности. Типичные значения асферичности – 0 для изотропных, 0.25 для цилиндрических и 1 для дискообразных объектов [63].

Поверхность Хиршфельда является одним из важных инструментов для изучения межмолекулярных контактов и кристаллической упаковки [64–66]. Для этого используются такие величины как d_e и d_i , которые обозначают расстояние от поверхности Хиршфельда до ближайшего атома вне и внутри поверхности соответственно. При нанесении d_e на ПХ в виде цветной карты сразу становятся видны места с наиболее короткими межмолекулярными контактами (рис. 22). Однако, применение функции d_e имеет недостаток, выражающийся в том, что она не учитывает относительные размеры атомов, и поэтому короткое взаимодействие между большими атомами может быть

упущено. Кроме того, для одного и того же асимметричного контакта (например, водородной связи) d_e оказываются различными. Чтобы избежать этого, вводится нормированная безразмерная функция d_{norm} , которая рассчитывается по формуле:

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

Таким образом, $d_{norm} < 0$ при контакте, меньше чем сумма ВдВ-радиусов атомов, и $d_{norm} > 0$ при контакте, больше чем такая сумма. На рис. 22 приведены карты d_e и d_{norm} на примере щавелевой кислоты.

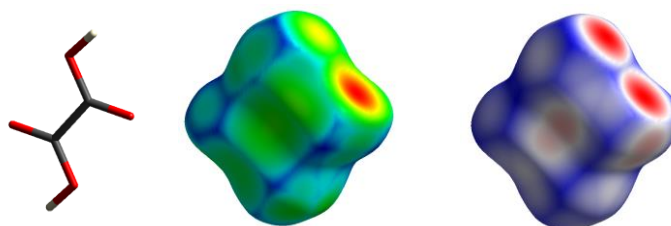


Рис. 22. Слева направо: молекула щавелевой кислоты и ее ПХ с отображением на ней величин d_e и d_{norm} . (Красным пятнам соответствует водородная связь O–H...O)

1.4 Подходы к определению мотива построения структур

При анализе ПХ комплексов возможно выделить участки соприкосновений с ПХ соседних молекул. По площади этих участков можно установить молекулярное координационное число. Это же число можно установить, анализируя упаковку по методике С.В. Борисова [67].

При отсутствии сильных взаимодействий между молекулами в кристалле, можно применить к ним принцип плотной упаковки молекул, хорошо известной для органической кристаллохимии, где молекулы представлены совокупностью атомов, обрамленных Ван-дер-Ваальсовыми радиусами [68]. Литературные данные показывают, что в большинстве структурных работ авторы уделяли основное внимание строению комплексов, их стереохимии (координация атомов металла, межатомные расстояния, валентные углы и т. д.), не затрагивая упаковочных аспектов структур.

В 1986 году С.В. Борисовым был разработан метод выделения трансляционной подрешетки [67], позволяющий проанализировать общий мотив расположения комплексов в кристалле. В работе [69] были выработаны общие подходы к проведению такого анализа, в частности, для нахождения кристаллографических плоскостей предложено рассчитывать теоретическую дифрактограмму только по атомам металла. При поиске наиболее симметричной подрешетки важно учитывать плоскости, связанные элементами симметрии.

Главные особенности структур, рассмотренных в литературном обзоре, можно сформулировать следующим образом:

1) координационное окружение атомов металла в комплексах Co(III) и Co(II) образовано 6-ю (октаэдр) - или 4-я (квадрат, тетраэдр) донорными атомами O (или N) лигандов. Для комплексов Co(III) характерна октаэдрическая координация, а для Co(II) в основном – тетраэдрическая и квадратная. Для октаэдрической координации длины связей Co(III)–O 1.866–1.903 Å, Co(II)–O 2.054–2.083 Å, Co(II)–N 2.147–2.228 Å. Тетраэдрическая координация центрального атома характерна для комплексов Co(II) с кетоиминатными лигандами, а квадратная координация найдена в тетрадентатных кетоиминатах, диимината и во всех рассмотренных комплексах Ir(I). В карбонильных комплексах Ir(I) длины связей Ir–O 2.022–2.048 Å, Ir–C 1.826–1.858 Å;

2) квадратная координация центрального атома в комплексах Co(II) и Ir(I) обуславливает стопочную укладку молекул. В комплексах Ir(I) с карбонильными лигандами наблюдается специфическое взаимодействие Ir...Ir длиной 3.605– 3.736 Å. Молекулы с другими видами координации имеют более сложную форму, что препятствует их параллельному расположению в кристалле;

3) в рассмотренных молекулярных комплексах Co(II) и Co(III) большинство кратчайших межмолекулярных контактов не меньше сумм их Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Однако в структуре Co(tfac)₃ отмечено наличие слабых водородных связей F...H–Cγ (2.46, 2.51 Å). В структуре Co[(en)(dbm)₂] обнаружено параллельное расположение фенильных колец соседних молекул - F...F-стекинг 3.5 Å. Наличие таких специфических невалентных взаимодействий, как и отмеченных выше Ir...Ir, может оказывать существенное влияние на взаимную ориентацию и расположение молекул в кристалле.

Необходимо отметить, что при описании структур авторы не уделяли достаточного внимания как детальному анализу межмолекулярных контактов в рассмотренных комплексах, так и способам взаимной укладки молекул в структурах. Однако, такой анализ представляет интерес не только для кристаллохимии таких фаз, но и для выявления связей их строения с физико-химическими свойствами, например, с летучестью.

В связи с этим представляло интерес получение новых данных о кристаллическом строении комплексов кобальта и иридия с β-дикетонатными лигандами и их производными, их совместный анализ и кристаллохимическая систематика на основе

рассмотрения межмолекулярных взаимодействий и способов упаковки молекул. В соответствии с этим были сформулированы следующие задачи:

- 1) анализ основных геометрических характеристик новых β -дикетонатных комплексов Co(II);
- 2) построение поверхностей Хиршфельда и определение характеристик шаровидности и асферичности для новых и известных молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными. Анализ карт $d_{\text{потт}}$ и межмолекулярных контактов;
- 3) анализ особенностей упаковки молекул в кристаллической структуре для новых и известных молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1 Методика рентгеноструктурного эксперимента

На начальном этапе рентгеноструктурного анализа с помощью бинокулярного микроскопа отбирали кристаллы размерами 0.07–0.45 мм без видимых дефектов и включений. Затем кристаллы приклеивали на тонкие стеклянные волоски, которые затем вставляли в штатные вкладыши. Для низкотемпературных исследований кристалл примораживали к нейлоновой петле, смоченной силиконовым маслом. Отбор кристаллов, пригодных для проведения РСТА проводили на четырехкружных дифрактометрах Bruker, оснащенных двумерными CCD-детекторами (Лаборатория кристаллохимии ИНХ СО РАН). Прибор Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) был оснащен низкотемпературной приставкой Cryoflex. Дифрактометр Bruker Карра Apex2 DUO (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) был оснащен низкотемпературной приставкой Oxford Cryosystem Cobra. Определение параметров элементарных ячеек и сбор рентгенодифракционных данных выполняли на тех же дифрактометрах. Интенсивности отражений получали интегрированием фреймов шириной 0.5° при φ - и ω -сканировании кристалла с шагом. Дифракционные отражения в обоих случаях регистрировали в пределах сферы обратного пространства с радиусом $\sin\theta/\lambda = 0.7\text{--}0.9$ ($3 < 2\theta < 80^\circ$). Поиск элементарной ячейки проводили по стандартной методике – путём анализа фреймов, снятых при различных угловых положениях кристалла. Уточнение параметров элементарной ячейки проводили из величин 2θ всех проинтегрированных отражений.

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 [70]. Дальнейшая обработка данных осуществлялась с помощью пакета программ SHELXTL [71]. Учёт поглощения выполняли с помощью усреднения эквивалентных отражений [70].

При проведении расшифровки по комплексу программ SHELXTL [71], использовали усредненные по эквивалентным рефлексам массивы независимых отражений. Поиск начальных моделей новых структур выполняли прямыми методами определения фаз структурных амплитуд по программе SHELXS, входящей в пакет SHELXTL [71]. Полученную модель структуры, содержащую в основном многоэлектронные атомы (Co, Ir) дополняли путем выявления положений легких атомов (атомы кислорода,

азота, углерода) по пикам на синтезах Фурье экспериментальной $\rho(xyz)$ или разностной $\Delta\rho(xyz)$ электронной плотности. Положения атомов водорода при атомах углерода и азота рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела («метод наездника»). Также для редактирования модели, анализа структуры и построения изображений использовался программный пакет Olex2 [72].

Уточнение структурных параметров (общий коэффициент приведения к абсолютной шкале, координаты, индивидуальные тепловые поправки и заселенности позиций базисных атомов) проводили полноматричным МНК по программе SHELXL [71] в изотропном и анизотропном приближениях для параметров тепловых колебаний с использованием комплексных факторов атомного рассеяния (с учетом аномальной составляющей) нейтральных атомов.

Значения структурных параметров определяли МНК путем минимизации функционала

$$\sum w(hkl) \cdot (|F(\text{изм})|^2 - |F(\text{выч})|^2)^2,$$

где $F(\text{изм})$ и $F(\text{выч})$ – соответственно экспериментальный и вычисленный структурные факторы, а $w(hkl)$ – весовой множитель, который имел вид $w(hkl) = 1/[\sigma^2(F) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, где $P = [F^2(\text{изм}) + 2F^2(\text{выч})]/3$ [71]. Абсолютную конфигурацию структуры (в случае хиральности кристалла) устанавливали с использованием в качестве критерия x параметр Флэка [73]:

$$I(hkl) = (1 - x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h, -k, -l)|^2.$$

Этот параметр вычисляется во время уточнения структуры и для правильно установленной абсолютной конфигурации близок к нулю.

2.2 Стереохимические характеристики комплексов Со(II)

Комплексы Со(II) были синтезированы и любезно предоставлены к.х.н. Доровских С.И. (Лаборатория химии летучих координационных и металлоорганических соединений ИХХ СО РАН). Кристаллоструктурные характеристики изученных фаз даны в табл. 3, а полные таблицы с длинами связей и валентными углами - в Приложении (табл. 26-32).

Кристаллографические характеристики комплексов Co(II)

Формула Брутто-формула № CSD	Пр.гр. Z Mr	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	N _{отраж.} N _{парам.}	R1, % T, К
Co(pda)(dpm) ₂ 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)
Co(pda)(hfac) ₂ 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)
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) 17.6159(10)	71.493(2) 83.478(2) 72.829(2)	10198 551	4.34 293(2)
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)	90 101.964(2) 90	2127 81	2.68 293(2)
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)	90 90 90	2420 87	2.21 150(2)
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)	90 90 90	3405 187	4.91 293(2)
Co(<i>i</i> -dpm) ₂ C ₂₂ H ₄₀ CoN ₂ O ₂ 1577784	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> 2 423.49	9.953(2) 12.074(3) 11.161(2)	90 109.924(8) 90	2563 124	6.45 293(2)

Строение комплексов Co(pda)(dpm)₂ и Co(pda)(hfac)₂ показано на рис. 23. Координационное окружение атома Co искаженно–октаэдрическое и образовано четырьмя атомами кислорода β-дикетонатных лигандов и двух атомов азота пропилендиаминового лиганда. Одна из ^tBu-групп в комплексе Co(pda)(dpm)₂ разупорядочена по двум позициям с долями 0.55 и 0.45, что связано с поворотом вокруг связи C–C.

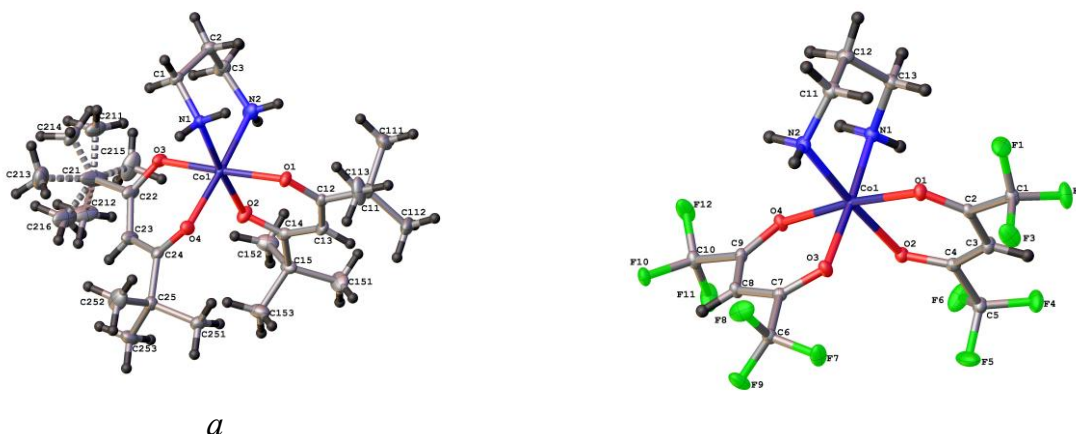


Рис. 23. Строение комплексов Co(pda)(dpm)₂ (а) и Co(pda)(hfac)₂ (б)

Длины связей Co–O 2.0494(9)–2.0728(9) Å в Co(pda)(dpm)₂ и 2.0814(9)–2.1076(8) Å в Co(pda)(hfac)₂ практически не отличаются друг от друга. Они заметно короче связей Co–N - 2.1379(10)–2.1824(12) Å в Co(pda)(dpm)₂ и 2.111(1)–2.142(1) Å в Co(pda)(hfac)₂. Хелатные углы ∠OCoO и ∠NCoN в среднем составляют 87° и практически не отличаются друг от друга. Один из хелатных β-дикетонатных циклов значительно искажен, угол перегиба (λ) равен 26° и 10.6°, у второго же цикла он составляет 12° и 4° в Co(pda)(dpm)₂ и Co(pda)(hfac)₂ соответственно. Цикл, образованный атомом кобальта и атомами пропилендиамина имеет конформацию «кресло» [74].

Триклинная структура **Co(Mei-dpm)₂** построена из молекул, строение которых показано на рис. 24, и содержит в своей независимой части две молекулы.

Искаженно-тетраэдрическое координационное окружение атома Co образовано атомами N и O двух Mei-dpm-лигандов (рис. 24). Все связи Co–N (1.970(2), 1.974(2) Å) заметно длиннее связей Co–O (1.915(2), 1.921(2) Å).

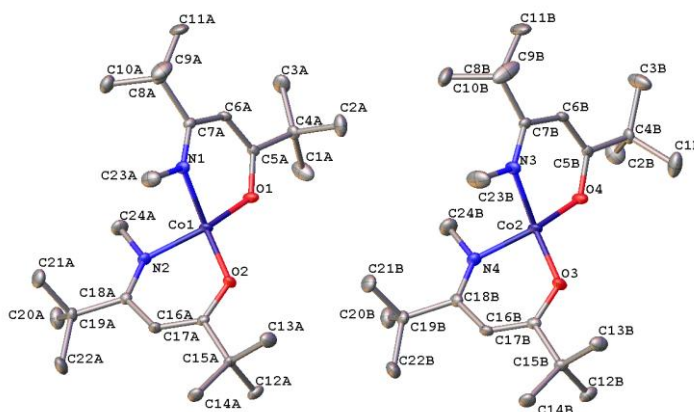


Рис. 24. Строение двух независимых молекул Co(Mei-dpm)₂. (Атомы водорода не показаны)

Хелатные углы ∠NCoO практически равны между собой и составляют в среднем 97.4° (длины связей и валентные углы для Co(Mei-dpm)₂ приведены в табл. 29 Приложения). Угол Ψ между плоскостями хелатных циклов в молекуле равен около 76°, а сами хелатные циклы довольно сильно искажены, угол λ достигает 10.3°. Разница между длинами связей C–C в хелатном цикле составляет в среднем 0.05 Å.

В моноклинной структуре **Co(Mei-acac)₂** (пр.гр. Cc) атом Co лежит в общем положении (0.3692(1) 0.4324(1) 0.4008(1)). Две половины молекулы связаны между собой осью второго порядка 2_y (-x, y, 0.5-z).

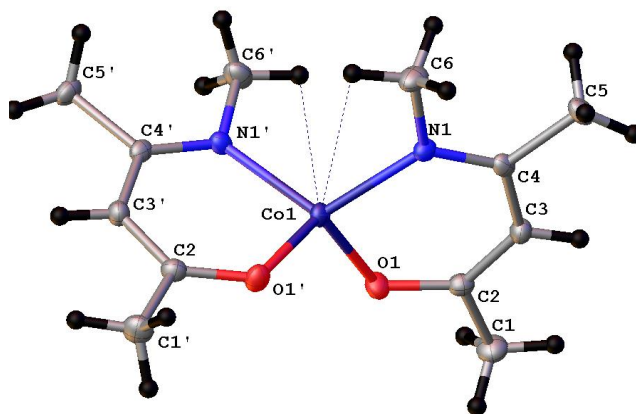


Рис. 25. Строение молекулы $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$. (Имена атомов с апострофом соответствуют атомам, полученным в результате операции симметрии $-x, y, 0.5-z$)

Координационное окружение атома кобальта искаженно-тетраэдрическое, образовано атомами N и O двух кетоиминатных Mei-лигандов (рис. 25). Хелатная связь Co–N 1.9649(11) Å длиннее Co–O 1.9273(10) Å на ~ 0.04 Å. Хелатные углы равны по 96.41° , а угол Ψ почти прямой - 93° . Искажение хелатного цикла не очень велико, угол перегиба λ составляет 4° . Наличие в хелатном цикле донорных атомов разного вида возникает различие в длинах связей C–C внутри этого цикла. Так, связь C2–C3 (1.429(2) Å) длиннее связи C3–C4 (1.384(2) Å) на 0.04 Å. Внутри молекулы возникает два агостических контакта Co1...H3A длиной 2.83 Å.

В структуре $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ (пр.гр. *Pbcn*) координационное окружение атома кобальта искаженно-тетраэдрическое и образовано четырьмя атомами азота дииминатных лигандов (рис. 26). Через атом кобальта проходит ось второго порядка $2_y(-x, y, 0.5-z)$. Таким образом, два дииминатных лиганда оказываются симметрично связанными.

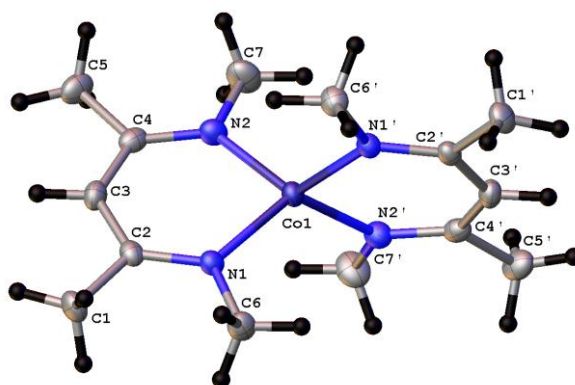


Рис. 26. Строение молекулы $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$. (Апострофом обозначены атомы, полученные действием операции симметрии $2_y(-x, y, 0.5-z)$)

Хелатные длины связей Co–N равны между собой и составляют 1.967(7) Å, угол $\angle\text{NCoN}$ равен $95.77(3)^\circ$. Хелатный цикл незначительно искажен, перегиб по линии N–

N составляет всего 5°. Разворот хелатных циклов в молекуле относительно друг друга составляет 77°.

В структуре **Co[dmpda(acac)₂]** (пр.гр. *Pbca*) координационное окружение атома кобальта искажённо-тетраэдрическое и образовано двумя атомами N и двумя атомами O dmpda(acac)₂-лигандов (рис. 27). Длины хелатных связей различны для разных типов донорных атомов, связи Co–N (1.967(2), 1.969(2) Å) заметно длиннее связей Co–O (1.9037(18), 1.9216(18) Å).

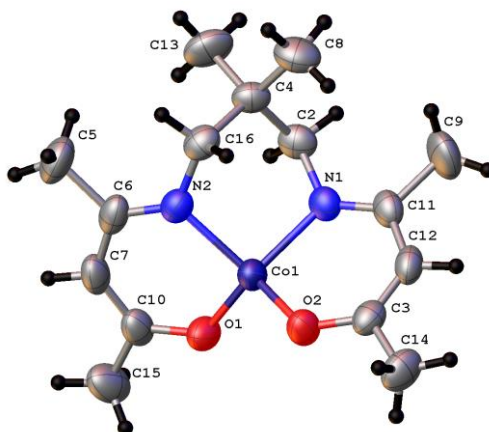


Рис. 27. Строение молекулы **Co[dmpda(acac)₂]**

Хелатные циклы, соответствующие ацетилацетонатным фрагментам заметно изогнуты, перегиб λ не превышает 10.5°, угол Ψ равен 65°. Шестичленный металлоцикл с фрагментом пропилендиамина имеет «твист»-конформацию (промежуточная между «креслом» и «ванной»).

В структуре **Co(*i*-dpm)₂** (пр.гр. *P2₁/n*) атом Co лежит в центре инверсии ($\frac{1}{2}$ 0 0), в результате координационное окружение центрального атома - идеальный квадрат, образованный атомами N и O двух *i*-dpm-лигандов (рис. 28).

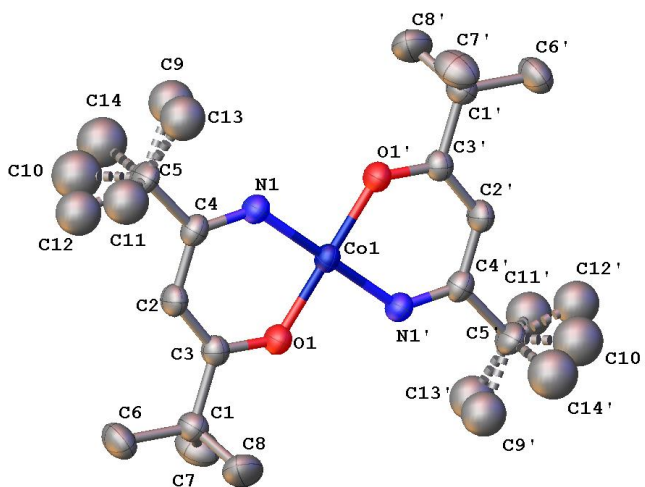


Рис. 28. Строение молекулы **Co(*i*-dpm)₂**.
(*i*-Ви-группы разупорядочены. Атомы водорода не показаны)

Расстояние Co–O 1.838(3) заметно меньше Co–N 1.864(3) Å, хелатный угол $\angle\text{OCoN}$ составляет 92.41(11)°. Трет-бутильная группа со стороны атома азота *i*-dpm-лиганда разупорядочена на две позиции с долями 0.57 и 0.43. Хелатный цикл почти идеально плоский, перегиб λ составляет 0.3°.

Полные геометрические характеристики для комплексов Co(II) с β -дикетонат-ионами и их производными даны в Приложении (табл. 26-32).

Шаровидность (G) – мера степени отличия площади поверхности от площади сферы того же объема – комплексов Co(II) лежит в интервале 0.70-0.79, относительная разница составляет 12 %. Можно сказать, что по этой характеристике комплексы с разной формой координационного узла не отличаются – два наименьших значения 0.70 и 0.72 октаэдрического комплекса Co(pda)(dpm)₂ и квадратного Co(*i*-dpm)₂. Тогда как, асферичность (Ω) хорошо выявила анизотропность комплексов. У квадратного комплекса Co(*i*-dpm)₂ этот показатель 0.095, у тетраэдрических – 0.051-0.078, а у октаэдрических – 0.031-0.034.

По типу координации центрального атома комплексы Co(II) можно разделить на три основных группы: плоские (Co(*i*-dpm)₂), тетраэдрические (Co[dmpda(acac)₂, Co(Me*i*-dpm)₂, Co(Me*i*-acac)₂, Co(Me*i*Me*i*-acac)₂) и октаэдрические (Co(pda)(dpm)₂, Co(pda)(hfac)₂). С учетом этого, в главе 3 будут рассмотрены особенности упаковки комплексов.

2.3 Стереохимические характеристики комплексов Ir(I)

Полученные кристаллографические характеристики для комплексов Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными даны в табл. 4. Полные таблицы с длинами связей и валентными углами для исследованных комплексов даны в табл. 33-41 Приложения.

2.3.1 Стереохимические характеристики комплексов Ir(CO)₂L

Комплекс **Ir(CO)₂(btfac)** имеет молекулярную структуру и содержит две кристаллографически независимых молекулы (далее в квадратных скобках будут приведены геометрические параметры для второй молекулы). Координационное окружение атома иридия искаженно-квадратное и образовано двумя атомами кислорода btfac-лиганда и двумя атомами углерода карбонильных лигандов (рис. 29).

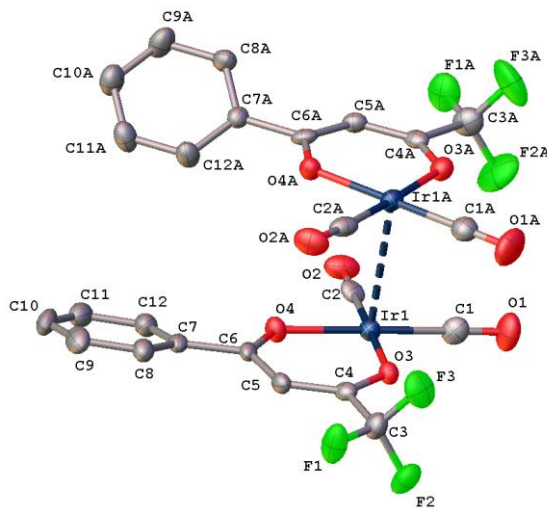


Рис. 29. Строение двух кристаллографически независимых молекул $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$.
(Атомы водорода не показаны)

Расстояния $\text{Ir1}-\text{O3}$ и $\text{Ir1}-\text{O4}$ составляют $2.046(4)$ [$2.041(4)$] Å и $2.036(4)$ [$2.024(4)$] Å, расстояния $\text{Ir1}-\text{C1}$ и $\text{Ir1}-\text{C2}$ составляют $1.841(7)$ [$1.843(7)$] Å и $1.841(7)$ [$1.833(7)$] Å. Углы $\angle\text{OIrO}$ и $\angle\text{CIRc}$ практически равны ($88.58(16)$ [$89.36(17)$] и $89.1(3)$ [$90.2(3)$] ° соответственно). Хелатный цикл немного искажен, угол λ составляет 3.4° [3.2°]. Единственным значимым различием между геометриями двух независимых молекул является ориентация фенильного заместителя относительно плоскости хелатного цикла. Углы между плоскостью ароматического кольца и хелатным циклом составляют 12.7° и 39.1° .

В структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ [75] молекулы разупорядочена вокруг плоскости m_x ($-x, y, z$) таким образом, что два положения оказываются развернутыми друг относительно друга на 45° (рис. 30). Координационное окружения иридия – искаженно-квадратное, образованное двумя атомами кислорода β -дикетонатного лиганда и двумя атомами углерода карбонильных лигандов.

**Кристаллографические характеристики комплексов Ir(I) с β -дикетонат-ионами
и их производными**

Формула Брутто-формула № CSD	Пр.гр. <i>Z</i> <i>Mr</i>	<i>a, b, c</i> (Å)	α, β, γ (°)	<i>N</i> _{отраж.} <i>N</i> _{парам.}	<i>R1, %</i> <i>T, K</i>
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)
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)
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)
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)
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)
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)
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)
Ir(cod)(Mei-tfac) C ₁₄ H ₁₉ NOF ₃ Ir 1577793	<i>P</i> $\bar{1}$ 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)
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)
Ir(cod)(tfac) C ₁₃ H ₁₆ F ₃ IrO ₂ 1452093	<i>P</i> $\bar{1}$ 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)
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)
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)

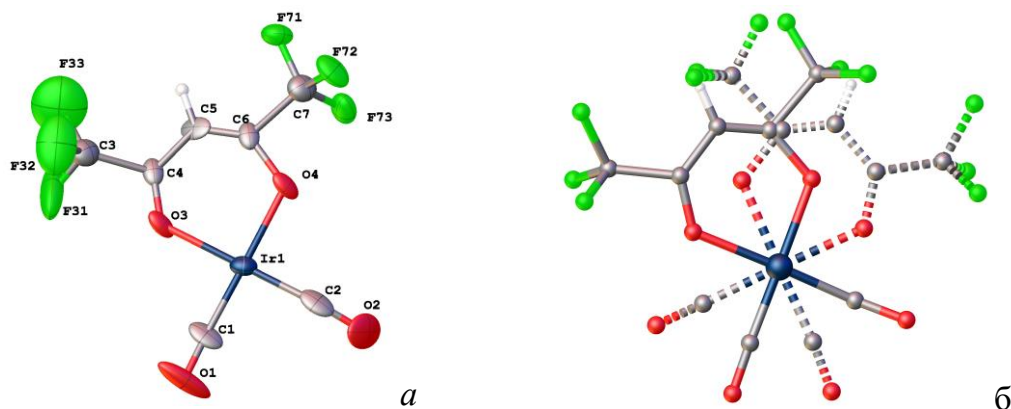


Рис. 30. Строение молекулы Ir(CO)₂(hfac) (а) и модель ее разупорядочения (б)

Средние расстояния Ir–O и Ir–C составляют 2.06(1) и 1.84(4) Å соответственно. Углы $\angle\text{OIrO}$ и $\angle\text{C IrC}$ практически равны – 88.7(5) и 89(1) соответственно. Хелатный цикл незначительно изогнут, угол λ составляет 4.1°. Следует отметить, что строение молекулы и кристаллическая упаковка $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ аналогичны описанным ранее для $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ [40]. Длины связей в молекулах $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ и $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ отличаются не более чем на 0.03 Å, величины углов – не более чем на 5°. Таким образом, замена CH_3 -групп в β -дикетонатном лиганде на CF_3 -группы не оказывает заметного влияния на стереохимические характеристики.

Комплекс $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$ имеет молекулярную структуру. Координационное окружение центрального атома иридия квадратное и образовано двумя атомами кислорода дикетонатного лиганда и двумя атомами углерода карбонильных лигандов (рис. 31).

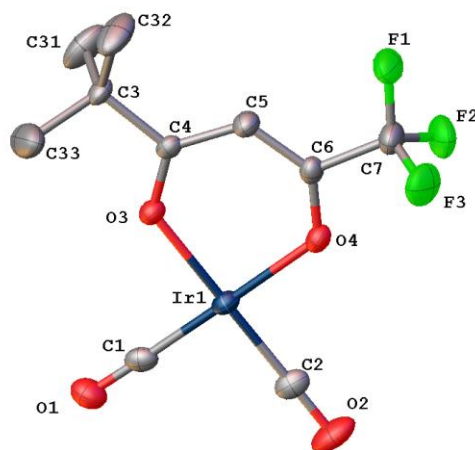


Рис. 31. Строение молекулы $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$. (Атомы водорода не показаны)

Расстояния Ir1–O3 и Ir1–O4 составляют 2.052(4) Å и 2.048(4) Å, расстояния Ir–C равны и составляют 1.843(6) Å. Углы $\angle\text{OIrO}$ и $\angle\text{C IrC}$ практически равны (88.98(15) и 90.1(3)° соответственно). Хелатный цикл близок к идеальной плоскости, угол перегиба по атомам кислорода составляет всего 0.3°.

Комплекс $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dpm})$ имеет молекулярную структуру и содержит две кристаллографически независимых молекулы. Координационное окружение атома иридия искаженно-квадратное и образовано двумя атомами кислорода дикетонатного лиганда и двумя атомами углерода карбонильных лигандов (рис. 32).

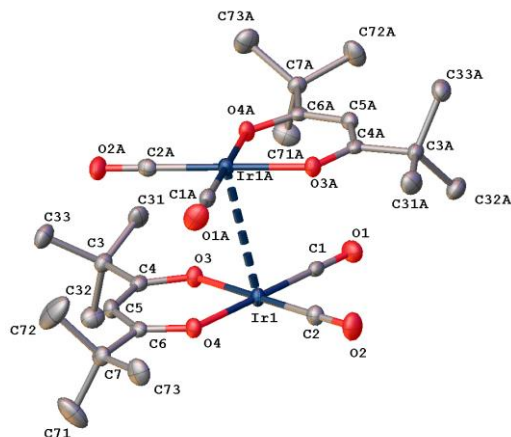


Рис. 32. Строение двух независимых молекул $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dpm})$. (Атомы водорода не показаны)

Расстояния $\text{Ir1}-\text{O3}$ и $\text{Ir1}-\text{O4}$ составляют 2.0371(19) [2.0382(19)] Å и 2.0456(19) [2.0335(19)] Å, расстояния $\text{Ir1}-\text{C1}$ и $\text{Ir}-\text{C2}$ составляют 1.846(3) [1.835(3)] Å и 1.833(3) [1.835(3)] Å. Углы $\angle\text{OIrO}$ и $\angle\text{ClrC}$ практически равны (88.81(8) [89.28(8)]° и 87.51(12) [87.88(13)]° соответственно). Хелатный цикл немного искажен, угол перегиба по атомам кислорода составляет 0.4 [3.3]°. Геометрия двух независимых молекул практически не имеют различий.

2.3.2 Стереохимические характеристики комплексов $\text{Ir}(\text{cod})\text{L}$

Кристаллическая структура $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$ построена из нецентросимметричных молекул, строение которых показано на рис. 33. Координационное окружение иридия искаженно-квадратное и образовано двумя атомами кислорода β -дикетонатного лиганда и двумя π -связями циклооктадиенового лиганда [76] (в дальнейшем середины двойных связей cod будут обозначены как C').

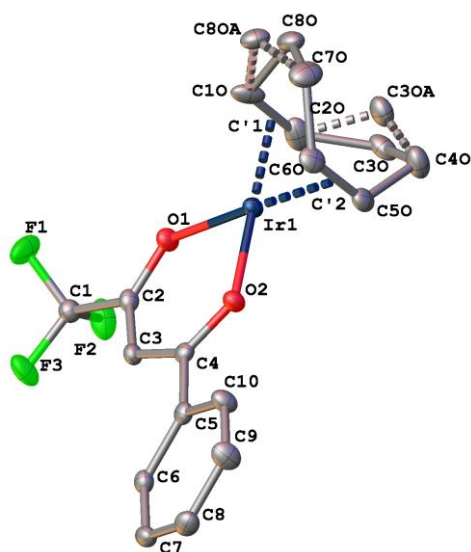


Рис. 33. Строение молекулы $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$. (Атомы C30 и C80 разупорядочены по двум позициям. Атомы водорода не показаны)

Расстояния Ir1–O1 и Ir1–O2 практически одинаковы 2.054(2) и 2.045(2) Å, аналогично расстояния Ir1–C'1 и Ir1–C'2 – 1.975 и 1.970 Å. Валентный угол ∠OIrO равен 90.78(7), он немного больше угла ∠C'1IrC'2 88.75. Перегиб хелатного цикла λ составляет 0.17°. Атомы C30 и C80, принадлежащие циклооктадиеновому лиганду разупорядочены по двум позициям, соответствующим разным конформациям лиганда, с равными долями (рис. 33). В дальнейшем на рисунках будет отображаться только одна из конформаций.

Кристаллическая структура **Ir(cod)(i-acac)** построена из молекул, строение которых показано на рис. 34. Она является аналогом структуры Ir(cod)(acac) [50], однако в отличие от нее имеет в своей независимой части две молекулы. Центральный атом иридия имеет квадратное окружение и образовано атомами кислорода и азота кетоиминатного лиганда и двумя π-связями циклооктадиенового лиганда.

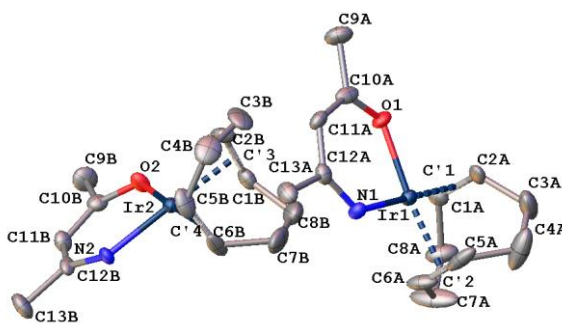


Рис. 34. Строение двух кристаллографически независимых молекул Ir(cod)(i-acac). (Атомы водорода не показаны)

В первой молекуле связь Ir–N (2.031(6) Å) длиннее, чем Ir–O (2.023(6) Å), то для второй молекулы связь Ir–N(2.012(7) Å) короче, чем Ir–O(2.043(6) Å). При этом связи обе связи N–C оказываются длиннее связей O–C на 0.03 Å. В целом, пара независимых молекул не имеет между собой значимых различий. Связи Ir–O и Ir–N немного длиннее связей Ir–C'. Углы ∠OIrN (90.29(1)°) близки к прямым и всего на 1.0-1.5° больше углов ∠C'1IrC'2 (89.5°). Связи Ir–C' (1.993 Å) в *trans*-положениях к атому N на 0.02 Å длиннее соответствующих связей в *cis*-положениях (1.973 Å).

В комплексе **Ir(cod)(Mei-acac)** окружение атома иридия искаженно-квадратное и образовано атомами азота и кислорода кетоиминатного лиганда и двумя π-связями циклооктадиенового лиганда (рис. 35).

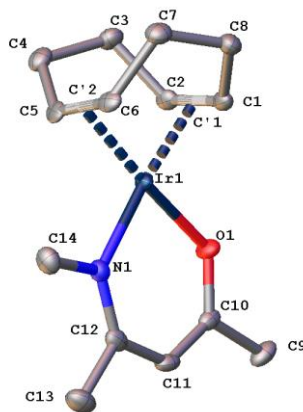


Рис. 35. Строение молекулы Ir(cod)(Mei-acac). (Атомы водорода не показаны)

Длина связи Ir–N(2.076) оказывается длиннее связи Ir–O(2.028(2) Å) на 0.05 Å, связь Ir–C'(2.003 Å) в *trans*-положении к атому N также оказывается незначительно длиннее *cis*-связи (1.984 Å). Хелатный угол связи $\angle\text{OIrN}$ (91.26°) близок к прямому и на 1.96° больше угла $\angle\text{C}'\text{IrC}'$ (89.30°). Разница в донорных атомах также повлияла и на длины связей C–C, C11–C12 на 0.04 Å длиннее C10–C11.

В комплексе Ir(cod)(Mei-tfac) окружение центрального атома Ir искаженно-квадратное и образовано атомами азота и кислорода кетоиминатного лиганда и двумя π -связями циклооктадиенового лиганда (рис. 36).

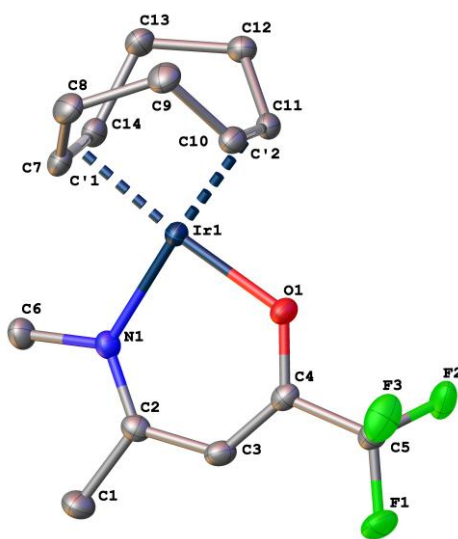


Рис. 36. Строение молекулы Ir(cod)(Mei-tfac). (Атомы водорода не показаны)

Длина связи Ir–N (2.087(3) Å) оказывается длиннее связи Ir–O (2.031(2) Å) на 0.05 Å, связь Ir–C' в *trans*-положении к атому азота (2.002 Å) также оказывается незначительно длиннее *cis*-связи (1.986 Å). Хелатный угол связи $\angle\text{OIrN}$ (91.30(6)°) близок к прямому и на 3.5° больше угла $\angle\text{C}'\text{IrC}'$. Ассиметрия Mei-tfac-лиганда вызвана двумя факторами: разными заместителями при карбонильных атомах углерода и заменой одного из атомов кислорода на азот, что приводит к значительному искажению лиганда.

Так, связь C2–C3 на 0.08 Å длиннее связи C3–C4, а угол $\angle O1C4C3$ на 5° больше угла $\angle N1C2C3$ [77].

Структура **Ir(cod)(ptac)** построена из двух кристаллографически независимых молекул (далее в квадратных скобках будут приведены геометрические параметры для второй молекулы). Координационное окружение атома иридия искаженно-квадратное и образовано двумя атомами кислорода дикетонатного лиганда Ir–O 2.046(4) [2.041(2)] Å и двумя π-связями циклооктадиенового лиганда Ir–C'1 2.036(4)[2.024] Å (рис. 37). Углы $\angle OIrO$ и $\angle C'IrC'$ практически равны (88.58(16) [89.36(17)]° и 89.1(3)[90.2(3)]° соответственно). Хелатный цикл немного искажен, угол λ составляет 3.4°[3.2°]. Третью бутильная группа одной из молекул разупорядочена по двум позициям вследствие вращения вокруг связи C–C. В дальнейшем ее второе положение будет опускаться. В целом геометрические характеристики двух независимых молекул практически не отличаются и находятся в пределах погрешности. Хелатные связи Ir–O(2.048(2)-2.049(2) Å) примерно на 0.07 Å длиннее расстояний Ir–C'(1.977-1.980 Å). Хелатные углы $\angle OIrO$ (90.50(7)°) близки к прямым и примерно на 0.7° больше C'–Ir–C'(89.8°) углов. Хелатные циклы искажены заметно больше, чем в выше перечисленных комплексах и углы λ достигают 2° [75].

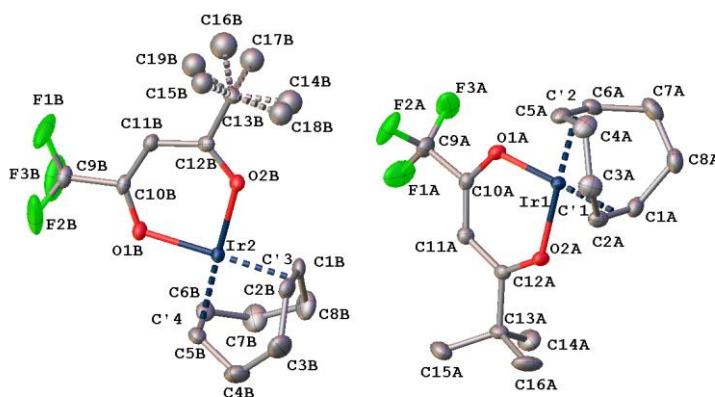


Рис. 37. Строение двух кристаллографически независимых молекул в структуре **Ir(cod)(ptac)**.
(Одна из 'Бу-групп разупорядочена. Атомы водорода не показаны)

В комплексе **Ir(cod)(tfac)** координационное окружение атома иридия искаженно-квадратное и образовано двумя атомами кислорода дикетонатного лиганда (Ir–O 2.046(3), 2.057(2) Å) и двумя π-связями циклооктадиенового лиганда (Ir–C' 1.971, 1.975 Å) (рис. 38). Длины Ir–C' примерно на 0.08 Å короче длин связей Ir–O. Углы $\angle OIrO$ и $\angle C'IrC'$ близки к 90°, их разница составляет всего 2.3°. Угол перегиба хелатного цикла λ составляет 1.6°. В отличие от других комплексов **Ir(cod)L** в этом случае не наблюдается признаков конформационного разупорядочения *cod* [76].

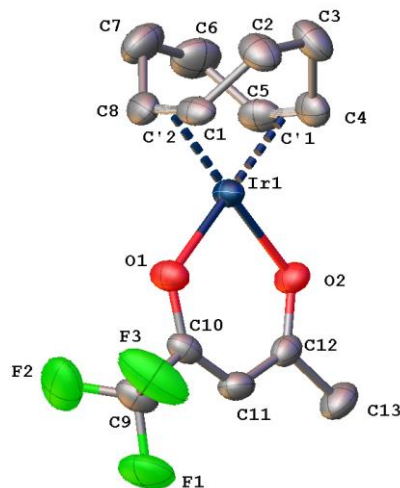


Рис. 38. Строение молекулы Ir(cod)(tfac). (Атомы водорода не показаны)

Кристаллическая структура **Ir(cod)(dpm)** построена из молекул, строение которых показано на рис. 39. В независимой части структуры находится четверть молекулы. Координационное окружение атома иридия искаженно-квадратное, оно образовано двумя атомами кислорода дикетонатного лиганда и двумя π -связями циклооктадиенового лиганда. Центральный атом иридия находится на двух плоскостях зеркального отражения – $m_c(x, y, 0.5-z)$, проходящей через хелатный цикл, и перпендикулярной ей $m_a(-x, y, z)$. Благодаря высокой симметрии атом иридия, атомы хелатного цикла и псевдоатомы C' (C' – середины двойных связей циклооктадиенового лиганда) идеально лежат в одной плоскости. Расстояния Ir–O составляют 2.033(3) Å, а Ir–C' – 1.966 Å. Углы $\angle\text{OIrO}$ и $\angle\text{C}'\text{IrC}'$ практически равны и составляют 90.1(2) и 88.8° соответственно. Эллипсоиды теплового движения sp^3 -атомов углерода циклооктадиенового лиганда вытянуты, что является следствием конформационного разупорядочения [76].

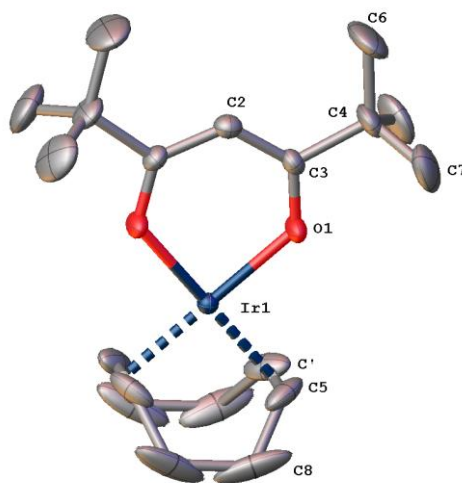


Рис. 39. Строение молекулы Ir(cod)(dpm).
(Атомы водорода не показаны. Обозначены только кристаллографически независимые атомы)

были построены карты $d_{\text{погн}}$, где красным цветом обозначены отрицательные значения, а синим положительные.

Анализ общего мотива расположения молекул в структуре выполнен по методике выделения трансляционной подрешетки [68], на основании трех самых интенсивных отражений, соответствующих некомпланарным наборам плоскостей. При проведении расчетов использовали программу [81]. В результате вычислений были выявлены мотивы взаимного расположения атомов металла – параллелограмм, вершинам которого они следуют. Именно следуют, т.к. реальное их расположение в структуре несколько иное.

ГЛАВА 3. Анализ кристаллических структур комплексов Co(III) и Co(II)

3.1 Комплексы Co(III)

В литературе имеется информация о 10 структурах молекулярных комплексов Co(III) только с β -дикетонат-ионами, в то время как поиск структур комплексов Co(III) с их производными не дал результатов.

Детальные данные по рентгеноструктурными экспериментам для комплексов Co(III) с β -дикетонат-ионами были представлены в табл. 21 в Приложении. Основные стереохимические характеристики представлены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Основные стереохимические характеристики комплексов Co(III)

Формула Код CSD	Лиганд	Co–O, Å $\angle\text{OCoO}, ^\circ$	$\lambda, ^\circ$	V/Z, Å ³
Co(acac) ₃ COACAC12	Симм.	1.878(1)–1.892(1) 96.38(6)–96.76(6)	4.0–6.1	402.4
Co(dpm) ₃ FECWEP01	Симм.	1.858(4)–1.882(5) 95.3(2)–96.2(2)	0.2–12.0	912.2
Co(dpm) ₃ FECWEP02	Симм.	1.864–1.876 95.51–96.26	1.3–1.9	960.8
Co(dpm) ₃ FECWEP03	Симм.	1.854–1.868 91.88–92.69	1.1–1.6	978.8
Co(dbm) ₃ JINRIH01	Симм.	1.869(4)–1.897(4) 95.73–95.91	0.8–15.4	895.5
Co(dbm) ₃ JINRIH02	Симм.	1.869–1.885 95.52–96.26	1.2–7.0	891.4
Co(tfac) ₃ GUCGOA	Несимм	1.869–1.897 94.9(2)–96.1(1)	8.3–15.5	495.8
Co(btfac) ₃ UKOBIIH	Несимм	1.869(3)–1.885(3) 95.7(1)–95.9(1)	4.4–13.0	717.8
Co(ba) ₃ UKOBON	Несимм	1.878–1.892 95.5(1)–96.3(1)	4.0–6.1	665.2
Co(tfac) ₂ (acac) IMUDUQ	Гетеро	1.863(5)–1.902(4) 95.6(2)–98.7(2)	4.4 _{acac} 8.4–13.0 _{tfac}	467.5

*Разупорядочение молекулы не позволяет рассчитать данную величину

Координационное окружение центрального атома во всех комплексах Co(III) – искаженное октаэдрическое. Оно образовано шестью донорными атомами O. Значения расстояний Co–O лежат в интервале 1.854–1.902 Å, а валентных углов $\angle\text{OCoO}$ 91.88–98.7°. По набору концевых заместителей в лигандах комплексы можно разделить на две группы: симметричные и несимметричные. За исключением одного гетеролигандного комплекса Co(tfac)₂(acac), все остальные являются гомолигандными. Все лиганды искажены, интервал значений λ достаточно большой от 0.2 до 15.5°. Наименьший перегиб наблюдается у одного из лигандов комплекса Co(dpm)₃ {FECWEP01}. Наибольший угол λ зафиксирован в tfac-лиганде комплекса Co(tfac)₃.

Основные характеристики ПХ комплексов Co(III): объем, площадь, шаровидность и асферичность приведены в табл. 6, для структуры ромбической фазы Co(dpm)₃ ПХ невозможно рассчитать из-за наложения двух энантиомерных форм на одно положение [16].

Т а б л и ц а 6

Характеристики поверхности Хиршфельда комплексов Co(III)

Формула	$V_H, \text{Å}^3$ $S_H, \text{Å}^2$	G Ω	Контакты с $d_{\text{норм}} < -0.1$	Вклад, %
Co(acac) ₃ <i>COACAC12</i>	394.6 369.8	0.70 0.017	4-O...H-C	32.8
Co(dpm) ₃ <i>FECWEP01</i>	898.6 592.4	0.76 0.002	–	–
Co(dpm) ₃ <i>FECWEP02</i>	949.31 608.30	0.77 0.002	–	–
Co(dbm) ₃ <i>JINRIH01</i>	882.2 726.9	0.61 0.001	2-C...H-C	38.0
Co(dbm) ₃ <i>JINRIH02</i>	878.30 725.66	0.61 0.010	–	–
Co(tfac) ₃ <i>GUCGOA</i>	487.0 419.3	0.71 0.025	2-O...H-C 2-F...H-C	15.2 43.4
Co(ba) ₃ <i>UKOBIN</i>	654.3 560.0	0.65 0.065	–	–
Co(btfac) ₃ <i>UKOBON</i>	708.0 587.2	0.65 0.003	2-F...C	10.3
Co(tfac) ₂ (acac) <i>IMUDUQ</i>	460.2 397.5	0.73 0.031	2-O...H-C	18.5

Анализ приведенных характеристик показывает, что наибольшая шаровидность (G) у комплекса Co(dpm)₃, а минимальная – у Co(dbm)₃. Максимальная асферичность (Ω) у комплекса Co(ba)₃.

На рис. 41 показаны ПХ комплексов Co(III). Можно отметить отсутствие значимых межмолекулярных взаимодействий. Наиболее короткими являются контакты с участием атома Н при C_γ (рис. 41). В структуре Co(tfac)₃ это контакты F...H-C_γ 3.40 Å, их вклад в ПХ составляет 43.4 %, аналогичные контакты в структуре Co(tfac)₂(acac) – 3.34 Å (вклад 18.5 %).

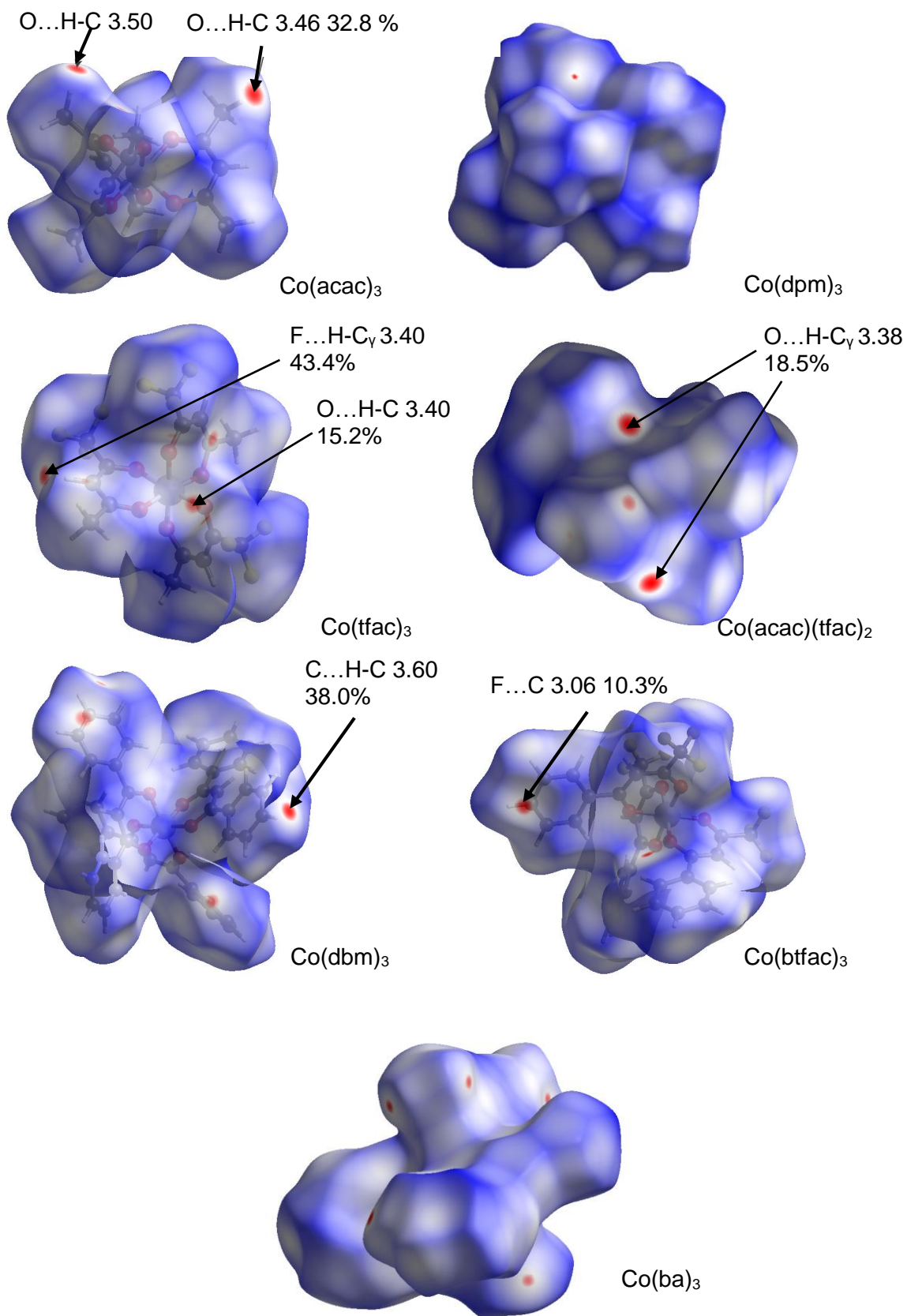


Рис. 41. ПХ комплексов Co(III). (Показаны контакты с $d_{norm} < -0.1$)

Другой тип укороченных контактов - контакты O...H-C с участием атомов H, принадлежащих атомам C(sp³). В структурах Co(acac)₃ и Co(tfac)₃ значения таких контактов лежат в интервале 3.40-3.50 Å. Вклад таких контактов составляет 32.8 и 15.2% соответственно. В структурах Co(dpm)₃ и Co(ba)₃ значимые укороченные контакты не обнаружены.

Ранее [82] в Лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений ИХХ СО РАН была изучена летучесть ряда комплексов Co(III) и построен следующий ряд Co(acac)₃ < Co(dpm)₃ < Co(tfac)₃. Анализируя данные табл. 6, 7 можно выделить наиболее существенные кристаллохимические различия. Выделяется структура Co(dpm)₃, у которой K_{упак} составляет 57.1 %, а молекула имеет наибольшее количество межмолекулярных ВдВ-взаимодействий. Несмотря на сопоставимые значения V/Z, у комплекса Co(dbm)₃ количество ВдВ-взаимодействий существенно меньше (почти в 8 раз). Значимых кристаллохимических корреляций с летучестью не прослеживается.

Таким образом, анализ ПХ показал, что в структурах комплексов Co(III) отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия, а значения шаровидности лежат в интервале 0.65–0.76.

Анализ общего мотива расположения комплексов выполнен по методике выделения трансляционной подрешетки [68]. Для нахождения кристаллографических плоскостей, наиболее заселенных атомами Co, были рассчитаны теоретические дифрактограммы только по атомам, входящим в координационный полиэдр. При поиске троек отражений максимально были использованы плоскости, связанные элементами симметрии. Результаты расчетов приведены в табл. 7. Атомы Co следуют узлам подрешетки, но не обязательно точно находятся в них. Таким образом, линейные параметры подъячейки можно рассматривать, как расстояния Co...Co. В последнем столбце даны реальные расстояния. В ряде случаев можно указать на псевдогексагональный мотив расположения комплексов. Нарушение этой тенденции наблюдаются в случаях, когда лиганды содержат CF₃-группы. (Co(tfac)₃, Co(tfac)₂(acac), Co(btfac)₃). Полученные выражения векторов подрешеток позволяют провести анализ структур в выделенных направлениях.

Кристаллографические характеристики комплексов CoL_3

Название Код CSD	$K_{\text{упак.}}$, % Пр. гр. $Z (\Delta)^*$	$h_1k_1l_1$ $h_2k_2l_2$ $h_3k_3l_3$	$d_1, \text{Å}$ d_2 d_3	$a_{\text{к}}$ $b_{\text{к}}$ $c_{\text{к}}$	$a_{\text{к}}, \text{Å}$ $b_{\text{к}}$ $c_{\text{к}}$	$\alpha_{\text{к}}, ^\circ$ $\beta_{\text{к}}$ $\gamma_{\text{к}}$	Co...Co, Å
Co(acac) ₃ <i>COACAC12</i>	65.5 $P2_1/c$ 4	0 0 2 2 0 0 1 1 0	7.95 6.77 6.49	$c/2$ $a/2-b/2$ b	8.04 7.78 7.39	118.4 90.00 97.5	7.39–8.05 8.05
Co(dpm) ₃ <i>FECWEP01</i>	57.1 $C2/c$ 12	2 0 2 -1 1 2 -1 -1 2	9.04 9.05 9.05	$a/3+c/6$ $-c/2$ $-a/6+b/2+c/4$	9.52 11.16 11.16	111.8 108.2 108.2	9.09-10.80 10.687
Co(dpm) ₃ <i>FECWEP02</i>	60.7 $P\bar{3}c1$ 6	0 0 2 -1 2 0 1 1 0	9.41 9.41 9.41	$c/2$ $-a/3+b/3$ $2a/3 + b/3$	9.41 10.86 10.86	120 90 90	11.95 9.4
Co(dpm) ₃ <i>FECWEP03</i>	63.4 $Pnma$ 4	1 0 1 -1 0 1 0 2 0	9.40 9.40 9.44	$a/2+c/2$ $-a/2+c/2$ b/2	11.03 11.03 9.44	90 90 121.5	10.23-12.07 10.79
Co(tfac) ₃ <i>GUCGOA</i>	63.4 $Pca2_1$ 8	0 2 0 2 0 1 0 1 2	9.81 6.54 6.40	$a/8+b/2-c/4$ a/2 $-a/4 + c/2$	10.54 7.47 7.73	118.9 111.5 79.8	7.49–7.70 10.41
Co(dbm) ₃ <i>JINRIH01</i>	64.2 $P\bar{1}$ 2	0 0 2 -1 0 1 0 1 0	8.93 8.69 10.13	$a/2+c/2$ -a b	9.88 9.85 10.65	72.9 101.6 114.9	8.57–10.69 10.65
Co(dbm) ₃ <i>JINRIH02</i>	64.4 $P2_1/c$ 4	0 1 -1 0 1 1 2 0 0	8.97 8.97 8.62	$b/2-c/2$ $b/2+c/2$ a/2	11.52 11.52 8.63	92.5 87.5 128.8	9.95-11.81 9.93; 10.58
Co(btfac) ₃ <i>UKOBIN</i>	65.6 $P2_1/c$ 4	-1 -1 1 0 2 1 1 -1 0	7.64 8.14 8.69	$-a/4-b/4+c/2$ $a/4+b/4+c/2$ $-3a/4+b/4-c/2$	10.07 9.31 10.82	111.3 54.0 118.3	8.97–10.64 9.51
Co(ba) ₃ <i>UKOBON</i>	63.0 $P\bar{1}$ 2	0 -1 1 0 0 2 1 0 1	7.64 7.07 8.17	-b $-a/2+b/2+c/2$ a	9.88 9.47 9.75	109.4 102.33 119.5	9.76–12.31 8.36; 9.12
Co(tfac) ₂ (acac) <i>IMUDUQ</i>	64.2 $P2_12_12_1$ 4	1 1 1 1 -1 1 0 0 -2	6.31 6.31 9.71	$-a/2+b+c/2$ $-a/2-b+c/2$ $-a/2-c/2$	7.22 7.22 10.51	77.8 77.8 112.5	7.62-8.02 11.07

* число формульных единиц в элементарной ячейке или детерминант матрицы перехода к под-решетке

В ходе анализа все структуры были поделены на две группы: без участия – и с участием CF_3 -групп. На рис. 42. показаны проекции структур первой группы.

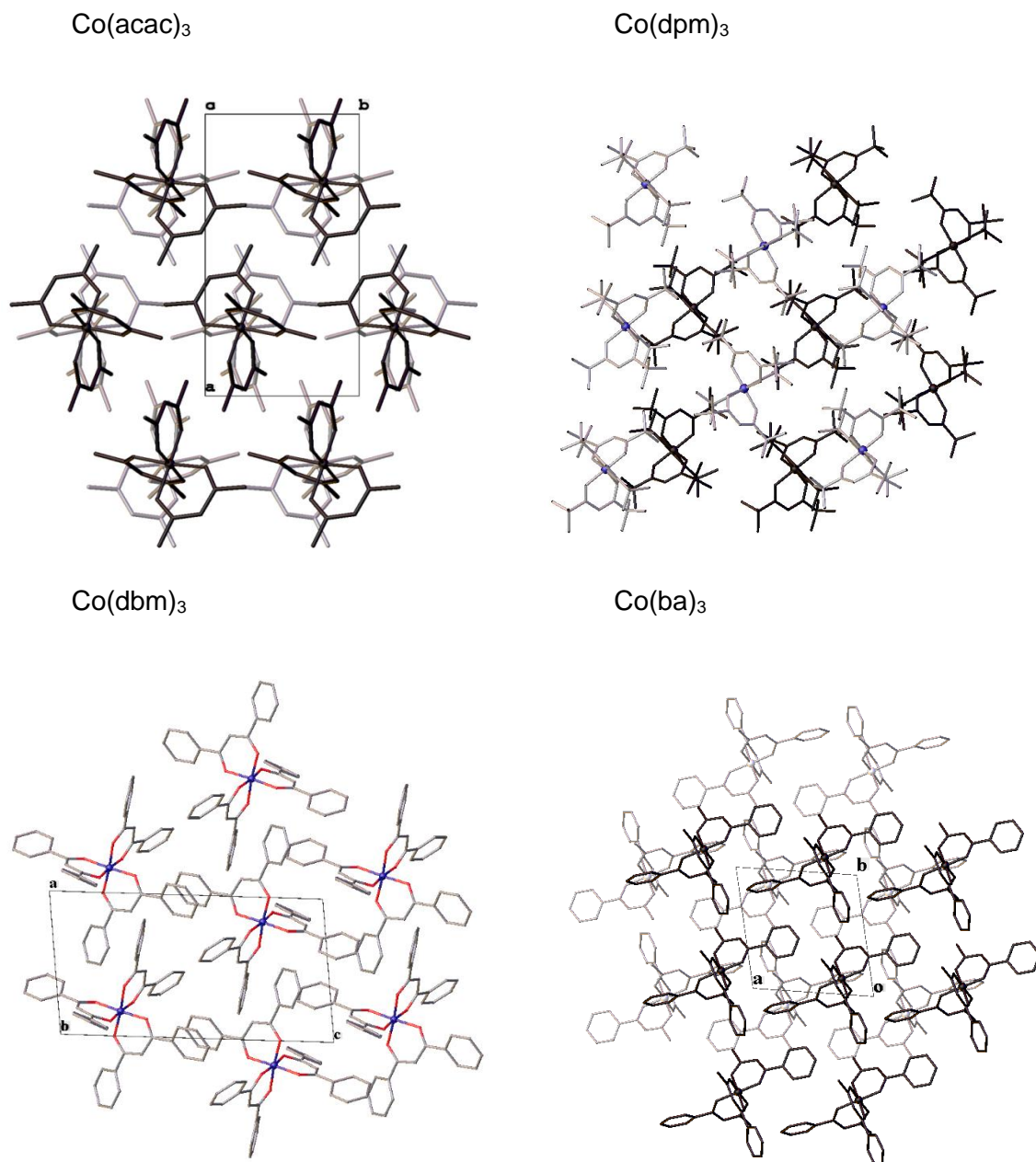


Рис. 42. Слои молекул в структурах $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{dpm})_3$, $\text{Co}(\text{dbm})_3$ и $\text{Co}(\text{ba})_3$

Наименьшее искажение от идеальной гексагональности наблюдается в слоях го-молигандных комплексов с симметричными лигандами - $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{dpm})_3$, и $\text{Co}(\text{dbm})_3$. Упаковка структуры $\text{Co}(\text{tfac})_3$ несмотря на несимметричный tfac -лиганд также имеет углы $\angle\text{CoCoCo}$ мало отличающиеся от 120° – 117.6 – 122.9° . Расстояния $\text{Co}\dots\text{Co}$ между слоями даны в последнем столбце табл. 7.

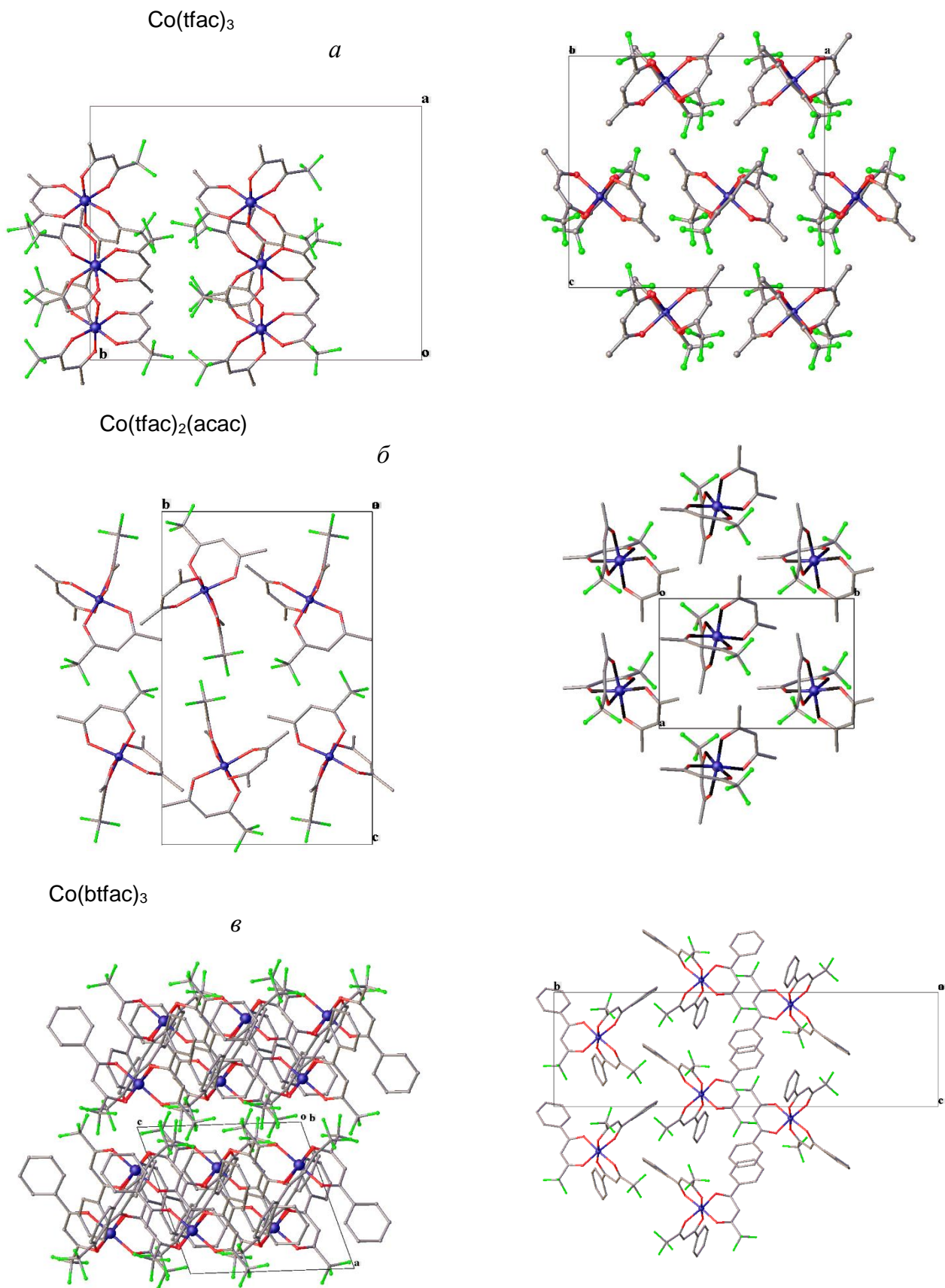


Рис. 43. Взаимное расположение слоев (*слева*) и их строение (*справа*) в структурах комплексов $\text{Co}(\text{III})$ с трифторметильными заместителями: $\text{Co}(\text{tfac})_3$ (*a*), $\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$ (*б*), $\text{Co}(\text{btfac})_3$ (*в*)

В некоторых структурах комплексов с участием CF_3 -групп можно выделить слои, в которых атомы фтора ориентированы наружу (рис. 43). Нижняя граница контактов

F...F между слоями составляет 2.85 Å для $\text{Co}(\text{tfac})_3$ и 2.94 Å для $\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})$. В структуре $\text{Co}(\text{btfac})_3$ наблюдается образование трансляционно-связанных двойных слоев, в которых атомы фтора также ориентированы наружу. Кратчайшее расстояние F...F между слоями – 2.85 Å, слои связаны между собой центром инверсии.

Таким образом, отсутствие сильных межмолекулярных контактов и высокие показатели формы ПХ (шаровидность 0.65–0.76, асферичность 0.002–0.065) комплексов CoL_3 обуславливают псевдогексагональные мотивы их взаимного расположения.

3.2 Комплексы Co(II)

Как было показано в литературном обзоре, в отличие от молекулярных комплексов Co(III), молекулярные комплексы Co(II) обладают широким разнообразием лигандов и **КО** (координационным окружением) центрального атома, поэтому они были разбиты на три группы в зависимости от КО: 8 октаэдрических, 12 тетраэдрических и 7 квадратных комплексов Co(II).

Кристаллоструктурные характеристики изученных комплексов Co(II) с β -дикетонат-ионами представлены в табл. 8, 11, 13 и в табл. 26-32 Приложения.

3.2.1 Октаэдрические комплексы Co(II)

В октаэдрических комплексах Co(II) с диаминовыми лигандами большое значение для межмолекулярных взаимодействий играет наличие заместителей при атомах азота диаминовых лигандов. Как будет показано ниже, наличие N-H группы в молекуле способствует образованию водородных связей N-H...O и N-H...F, объединяющих молекулы в димеры и цепочки. Основные стереохимические характеристики октаэдрических комплексов Co(II) приведены в табл. 8. Координационное окружение центрального атома образовано четырьмя донорными атомами O и двумя атомами N диаминового лиганда. Значения расстояний Co-O лежат в интервале 2.037–2.108 Å, что заметно выше соответствующих значений в структурах Co(III) (табл. 5). Длины связей Co-N лежат в интервале 2.111–2.262 Å. Значения валентных углов $\angle\text{OCoO}$ 85.7–88.6° заметно выше $\angle\text{NCoN}$ 81.47–84.3°. Исключение составляет комплекс $\text{Co}(\text{pda})\text{L}_2$, где $\angle\text{NCoN} = 89.22$ и 87.86° . β -дикетонатные циклы в комплексах искажены, значения угла λ лежат в диапазоне 3.1–26.1°.

Основные стереохимические характеристики октаэдрических комплексов Co(II)

Формула Код CSD	Co–O, Å	Co–N, Å	$\angle\text{OCoO}, ^\circ$	$\angle\text{NCoN}, ^\circ$	$\lambda, ^\circ$
Co(pda)(hfac) 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(pda)(dpm) ₂ 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(en)(dbm) ₂ GOBHEK01	2.053– 2.059	2.147	87.12	81.47	19.8
Co(tmeda)(acac) ₂ IXOCED	2.043(4)– 2.090(4)	2.218(6); 2.238(5)	88.1(2); 86.7(2)	82.2(2)	3.1; 14.7
Co(teeda)(acac) ₂ JABJOL01	2.037– 2.071	2.262	87.18	82.2	24.4
Co(dmeda)(thtf) ₂ NIQKIH	2.061(5)– 2.101(5)	2.134(5); 2.224(7)	85.7(2); 88.6(2)	81.7(2)	10.0; 23.3
Co(tmeda)(thtf) ₂ NIQKON	2.063(4)– 2.089(4)	2.214(5); 2.221(5)	86.9(1); 87.5(1)	82.6(2)	11.4; 15.1
Co(tmeda)(hfac) ₂ YOMSID01	2.057(5)– 2.084(4)	2.166(8); 2.168(7)	86.6(2); 86.6(2)	84.3(3)	17.6; 18.3

Характеристики ПХ комплексов Co(II) приведены в табл. 9.

Характеристики поверхности Хиршфельда октаэдрических комплексов Co(II) с диаминами

Формула Код CSD	$K_{\text{упак}} \%$	$V_H, \text{Å}^3$	$S_H, \text{Å}^2$	G/Ω
Co(pda)(hfac) ₂ 942920	61.89	458.07	408.52	0.70/0.031
Co(pda)(dpm) ₂ 942919	60.39	651.58	532.66	0.75/0.030
Co(en)(dbm) ₂ GOBHEK01	59.87	708.58	583.09	0.66/0.060
Co(tmeda)(acac) ₂ IXOCED	61.48	493.59	388.05	0.78/0.005
Co(teeda)(acac) ₂ JABJOL01	59.56	587.17	425.99	0.80/0
Co(dmeda)(thtf) ₂ NIQKIH	61.89	1288.30	798.96	0.73/0.120
Co(tmeda)(thtf) ₂ NIQKON	60.39	709.04	512.63	0.75/0.006
Co(tmeda)(hfac) ₂ YOMSID01	66.52	597.08	434.73	0.79/0.011

Наличие N-H группы в диаминовом лиганде способствует образованию водородных связей N-H...O, объединяющих молекулы в димеры. Такая ситуация наблюдается в ряде структур.

В структуре **Co(pda)(dpm)₂** длины связей N-H...O 3.04 и 3.13 Å (рис.44). При объединении в «димер» такие контакты оказываются внутренними (рис. 44), а кратчайшие расстояния Co...Co 5.07 Å, между центрами димеров 9.08 - 9.46 Å. Кроме указанных контактов присутствуют только ложные укороченные контакты, связанные с разупорядочением ^tBu-групп. Показатели шаровидности молекулы Co(pda)(dpm)₂ и «димера» отличаются незначительно – 0.75 и 0.73 соответственно. Значение асферичности заметно увеличивается: от 0.034 до 0.059.

В структуре **Co(pda)(hfac)₂**, кроме межмолекулярных контактов N-H...O (3.19, 3.28 Å), обнаружены контакты N-H...F 3.25, а также F...F 2.80 и 2.77 Å (рис. 44). При объединении молекул в «димеры» (рис. 44) на поверхности в основном остаются контакты F...F. Объединение в «димеры» практически не изменяет показатели шаровидности, при этом асферичность увеличивается в 2 раза:

Упаковку обеих структур можно рассматривать и как образованную из пар комплексов, связанных в «димеры» (рис. 44). Кратчайшие расстояния между центрами «димеров» лежат в интервалах 9.08 - 9.46 Å и 6.20 – 8.51 Å для Co(pda)(dpm)₂ и Co(pda)(hfac)₂ соответственно.

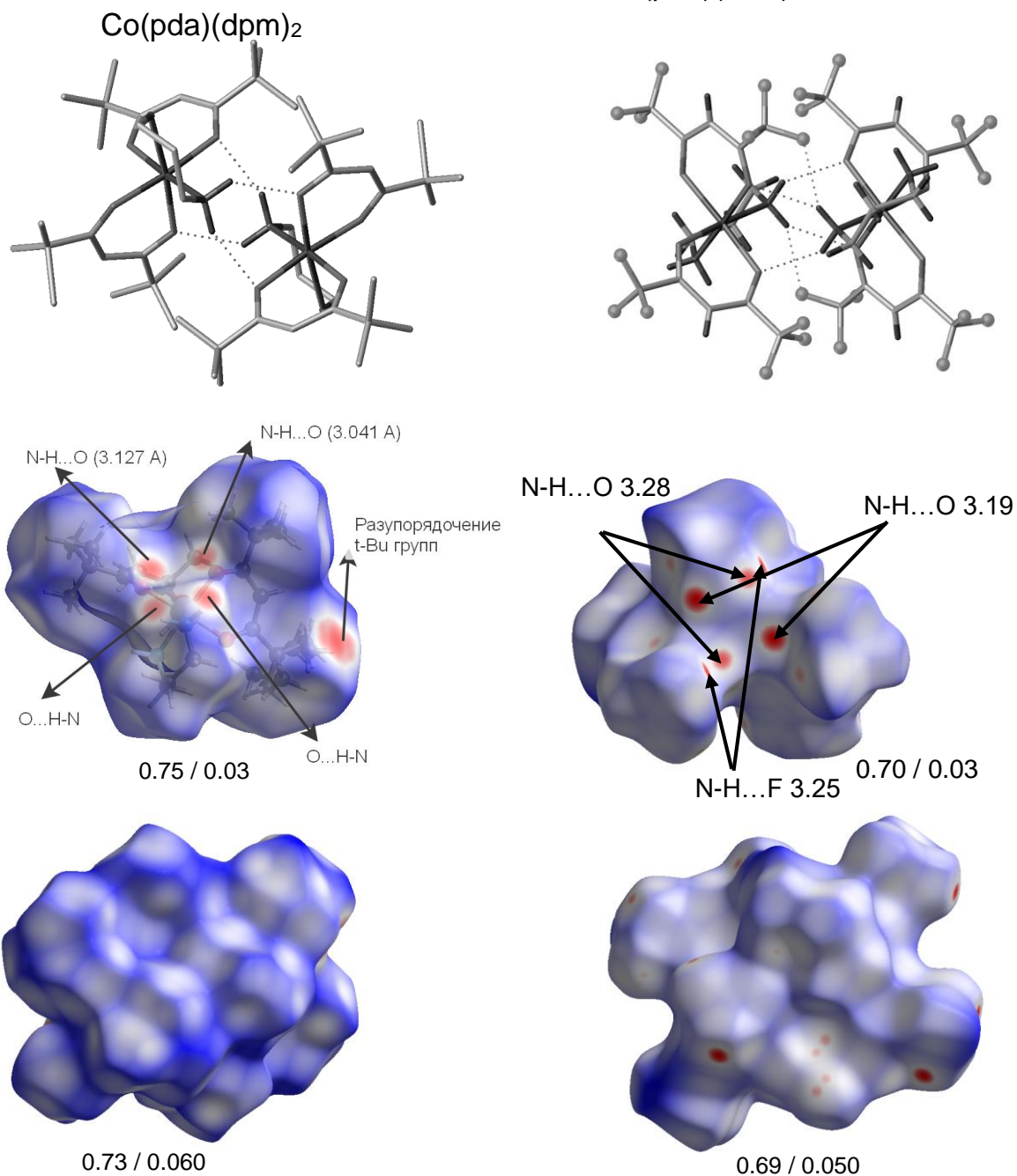


Рис. 44. Сверху вниз: схемы водородных связей, ПХ молекул и димеров для Co(pda)(dpm)_2 (слева) и Co(pda)(hfac)_2 (справа). (Показаны контакты с $d_{\text{норм}} < -0.1$. Приведены значения G/Ω)

В структуре Co(dmeda)(thtf)_2 молекулы связаны в «димеры» посредством трех пар водородных связей: N–H...O (3.38 Å), N–H...S (3.64 Å) и C–H...F (3.25 Å). Расстояние Co...Co в таких «димерах» составляет 5.39 Å, а расстояния между центрами димеров 10.71–11.83 Å. (рис. 45). На поверхности димера коротких контактов не наблюдается.

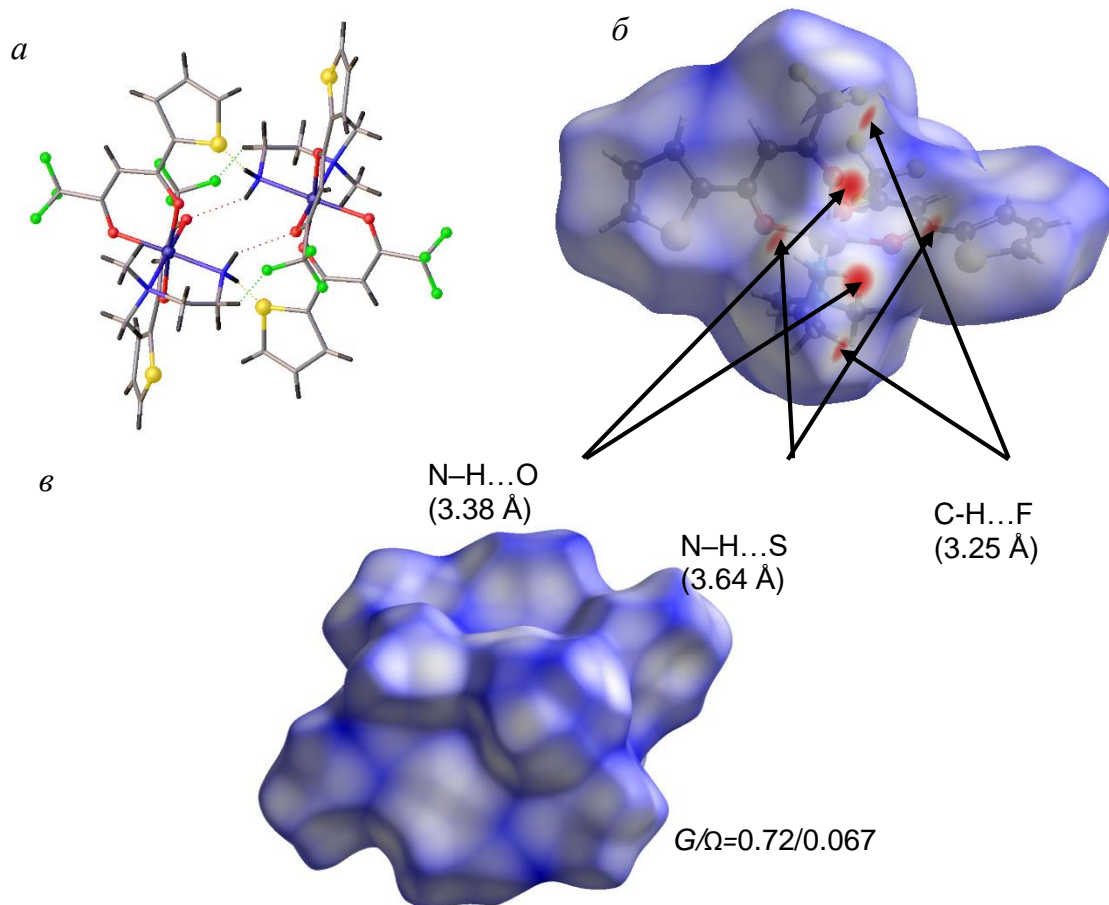


Рис. 45. Co(dmeda)(thtf)_2 . Схема водородных связей (а), ПХ молекулы (б) и димера (в).
(Показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$)

В структуре Co(en)(dbm)_2 водородные связи N-H...O (3.19 Å) образуются с двумя соседними молекулами (рис. 46а), в результате образуются цепочки комплексов, в которых расстояние Co...Co составляет 5.37 Å, а угол $\angle\text{CoCoCo}$ 165.4°. Можно также указать еще две пары незначительно укороченных контактов C...H-N (3.68 Å) и C-H...C (3.50 Å) (рис. 46б). Иных укороченных контактов не наблюдается.

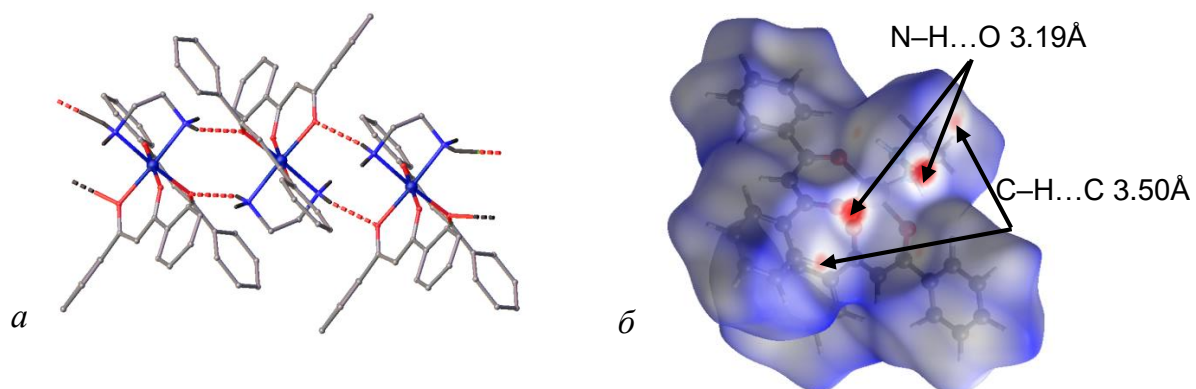


Рис. 46. Строение цепочки (а) (атомы водорода, не участвующие в водородных связях не показаны) и поверхность Хиршфельда (б) комплекса Co(en)(dbm)_2 .
(Показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$)

В структуре **Co(tmeda)(acac)₂** обнаружен незначительно укороченный контакт N–C–H...H–C–N (4.00 Å) (рис. 47). В остальных структурах укороченные контакты либо отсутствуют, либо имеются только незначительно укороченные контакты $d_{\text{ном}} > -0.1$.

N–C–H...H–C–N 4.00Å

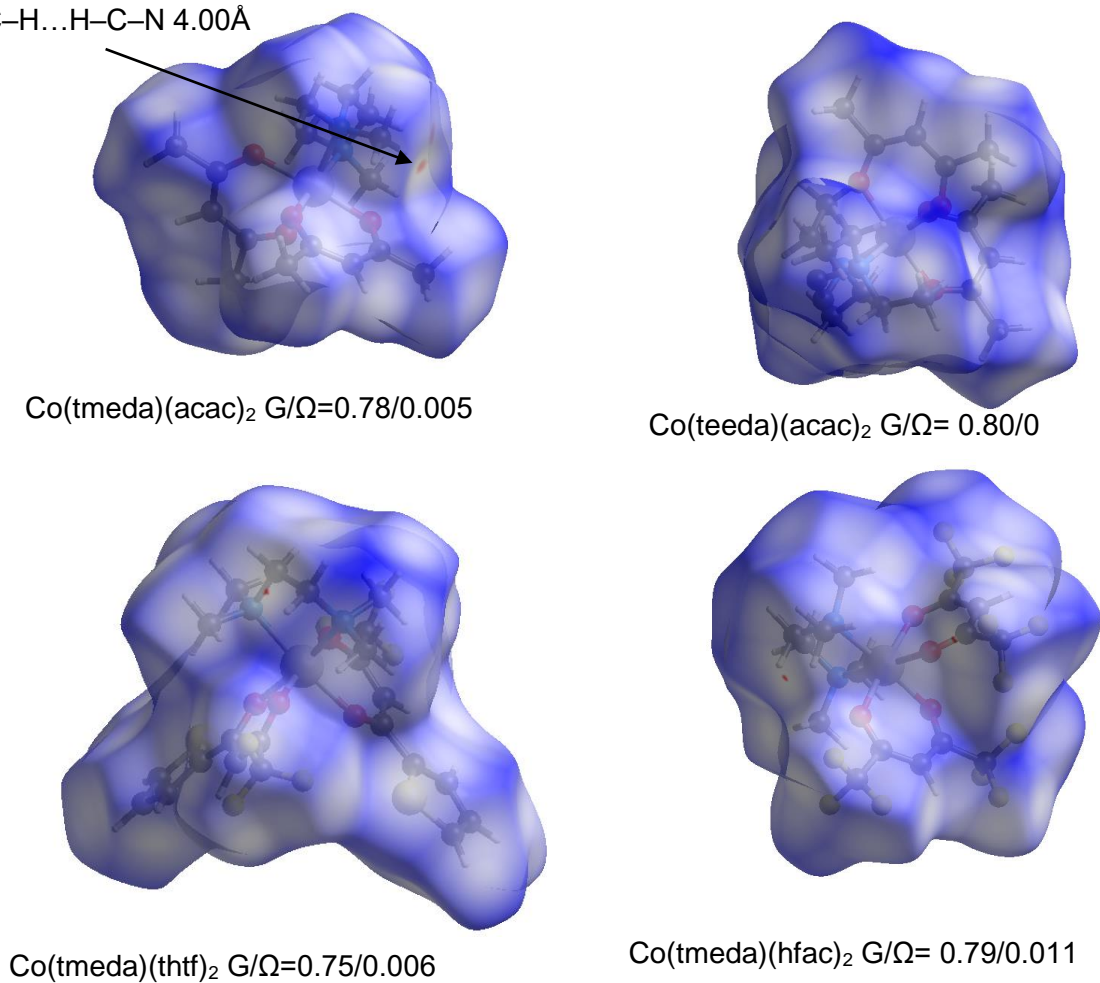


Рис. 47. Поверхности Хиршфельда в структурах без водородных связей

Отсутствие водородных связей и высокие значения шаровидности 0.66–0.80 приводит к склонности комплексов образовывать псевдогексагональные упаковки. В табл. 10 приведены результаты поиска трансляционных подрешеток октаэдрических комплексов. За исключением **Co(en)(dbm)₂**, в структурах можно выделить псевдогексагональные слои, значения углов лежат в интервале 112–125° (рис. 48).

Результаты поиска трансляционных подрешеток октаэдрических комплексов Co(II)

Формула Код CSD	$h_1k_1l_1$ $h_2k_2l_2$ $h_3k_3l_3$	$d_1, \text{Å}$ d_2 d_3	a_K b_K c_K	$a_K, \text{Å}$ b_K c_K	$\alpha_K, \text{град.}$ β_K γ_K
Co(en)(dbm) ₂ <i>GOBHEK01</i>	1 1 0 1 -1 0 0 0 2	11.60 11.60 5.10	$a/2 + b/2$ $a/2 - b/2$ $c/2$	11.88 11.88 5.33	101.9 101.9 90.61
Co(tmeda)(acac) ₂ <i>IXOCED</i>	0 1 0 -1 0 1 0 0 2	10.19 6.98 5.78	b $-a$ $a/2 + c/2$	10.19 8.50 7.03	124.8 90 90
Co(teeda)(acac) ₂ <i>JABJOL01</i>	1 1 0 1 -1 0 0 0 2	8.96 8.96 6.11	$a/2 + b/2$ $a/2 - b/2$ $c/2$	10.85 10.85 6.12	90.2 90.2 124.4
Co(dmeda)(thtf) ₂ <i>NIQKIH</i>	-1 1 1 0 2 1 0 -2 1	8.69 7.67 7.67	$-a$ $3a/4 + b/4 + c/2$ $a/4 - b/4 + c/2$	10.71 9.66 7.90	78.0 91.6 125.2
Co(tmeda)(thtf) ₂ <i>NIQKON</i>	0 0 2 0 2 1 1 0 0	7.66 6.94 12.08	$-b/4 + c/2$ $-b/2$ a	8.60 7.78 12.03	90 92.3 116.9
Co(tmeda)(hfac) ₂ <i>YOMSID01</i>	0 0 2 -1 1 0 -1 -1 0	8.18 7.97 7.97	$c/2$ $-a/2 + b/2$ $-a/2 - b/2$	8.62 8.37 8.37	77.8 77.8 112.5

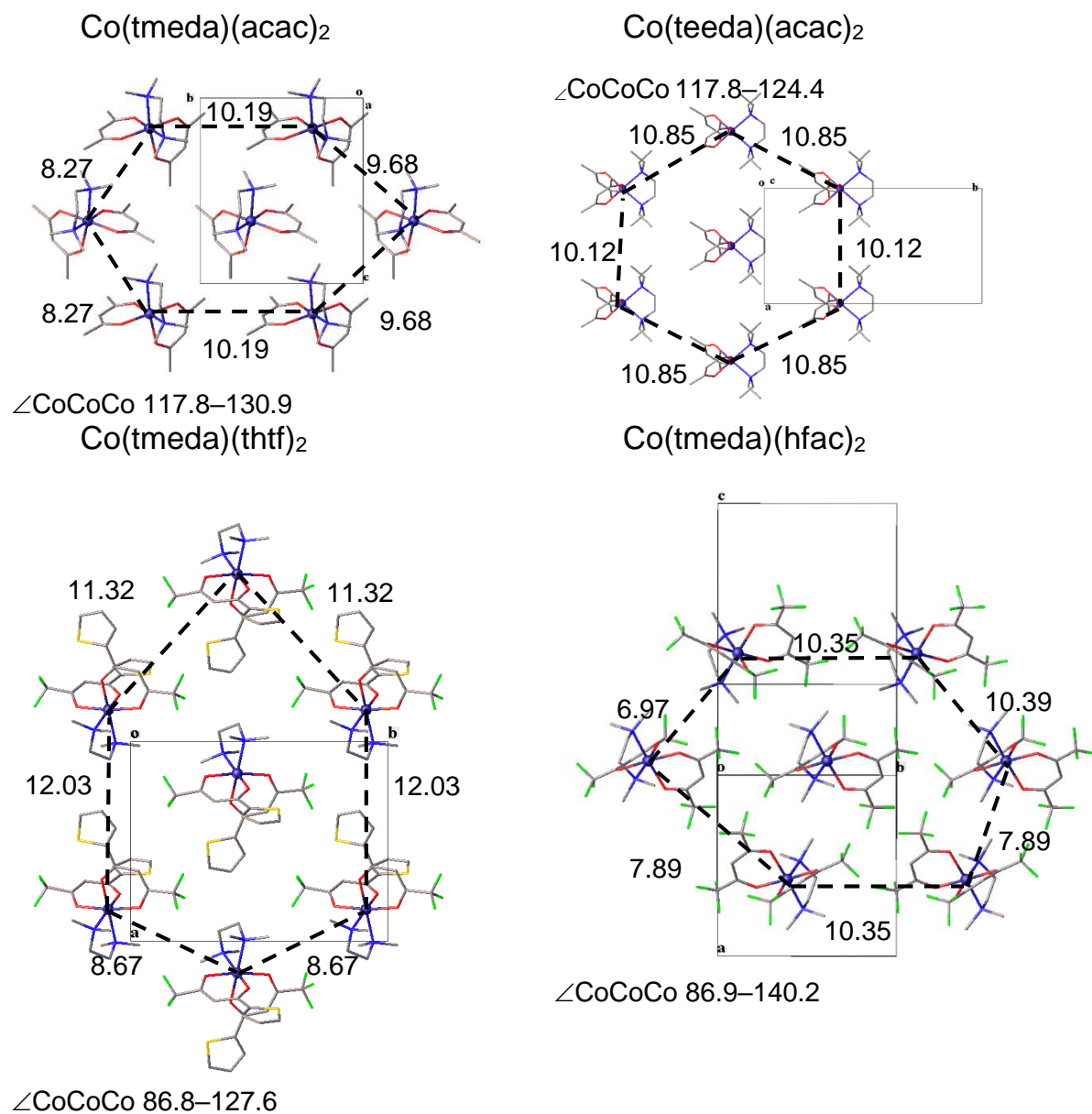


Рис. 48. Упаковка структур октаэдрических комплексов Co(II), не содержащих водородных связей

3.2.2 Тетраэдрические комплексы Co(II)

Основные геометрические характеристики тетраэдрических комплексов Co(II) приведены в табл. 11. Координационное окружение центрального атома в тетраэдрических комплексах Co(II) образовано двумя атомами O и двумя атомами N лигандов, за исключением комплекса Co(MeiMei-acac)₂, в КО которого все четыре атома – азоты. Длины связей Co–O лежат в интервале 1.907(2)–1.934(1) Å, Co–N – в интервале 1.951(1)–1.997(6) Å, а валентных углов ∠NCoO 95.79(8)–97.30(7)°. Все лиганды имеют углы перегиба по линии атомов O...N, интервал значений λ достаточно большой от 2.7 до 16.5°. Наименьший перегиб наблюдается у одного из лигандов комплекса Co(p-tfPhi-ba)₂. Наибольший угол λ зафиксирован в комплексе Co(o-diMePhi-ba)₂. Сравнение

геометрических характеристик координационного окружения Co(II) и Co(III) показывает, что связи Co–O длиннее в структурах Co(II) в среднем на 0.03 Å, а хелатные углы и углы перегиба хелатного цикла лежат в тех же интервалах значений. Степень тетраэдричности комплексов выражается углом разворота хелатных циклов Ψ и лежит в интервале 65.5–89.5°. Наибольшее отклонение от идеальной тетраэдричности наблюдается в молекуле Co[dmpda(acac)₂].

Т а б л и ц а 11

Основные стереохимические характеристики тетраэдрических комплексов Co(II)

Формула Код CSD	Co–O, Å	Co–N, Å	$\angle O(N)CoO(N)$, °	λ , °	Ψ , °
Co(Mei-dpm) ₂ 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 1577785	1.927(1)	1.965(1)	96.41(4)	3.9	87.0
Co(MeiMei-acac) ₂ 1577787	-	1.9671(7); 1.9678(8)	95.77(3)	5.0	77.3
Co[dmpda(acac) ₂] 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(tfEti-hfac) ₂ NACPEM	1.91(2); 1.920(5)	1.997(6); 1.997(8)	96.1(7); 96.3(3)	3.2; 10.1	70.6
Co(pToli-ba) ₂ WAYKUE	1.920(1); 1.934(1)	1.964(2) 1.970(2)	96.41(6); 96.57(6)	3.1; 5.3	86.8
Co(Ar1i-ba) ₂ WAYLAL	1.931	1.985	95.13	16.5	85.9
Co(Ar2i-ba) ₂ WAYLEP	1.910	1.946	95.98	15.3	80.0
Co(Ar3i-ba) ₂ WAYLIT	1.907(2); 1.915(2)	1.964(2) 1.965(2)	95.81(7); 97.29(7)	2.7; 4.5	84.2
Co(Ar4i-ba) ₂ WAYLOZ	1.927(2); 1.931(2)	1.963(3); 1.963(7)	95.9(1); 96.7(1)	4.6; 10.6	89.5
Co(Phi-ba) ₂ WAYLUF	1.914(3); 1.917(3)	1.951(3); 1.958(3)	96.3(1); 97.2(1)	3.3; 6.8	86.7
Co(dpm) ₂ ZZZVBA02	1.931(1); 1.931(1)	-	95.5	0.3	90
Интервалы	1.907(2)– 1.934(1)	1.951(1)– 1.997(6)	95.79(8)– 97.30(7)	0.3 – 16.5	65.5– 89.5

Особым случаем является единственный тетраэдрический β -дикетонат Co(II), который обладает идеальным углом разворота хелатных циклов ($\Psi = 90^\circ$). Кроме того, хелатный цикл в комплексе практически не искажен ($\lambda = 0.3^\circ$).

Поверхности Хиршфельда тетраэдрических комплексов Co(II) показаны на рис. 49 и 50. Основные характеристики ПХ - объем, площадь, шаровидность и асферичность - приведены в табл. 12.

При анализе поверхности Хиршфельда молекул Co[dmpda(acac)₂] и Co(Mei-acac)₂ были обнаружены по две пары укороченных контактов O...H-C (3.55, 3.62 и 3.27, 3.44 Å соответственно) с участием атомов водорода метильных групп, что соответствует

слабым водородным связям. Также пара укороченных контактов Co...H–C (3.83 Å) и пара контактов N...H–C (3.67 Å) обнаружена в Co(Mei-dpm)₂

Наибольшее количество укороченных контактов найдено в структуре Co(MeiMei-acac)₂. К ним относятся восемь укороченных контактов с участием метильных групп C...H–C, из которых только два являются симметрично независимыми. Их длины составляют 3.72 и 3.55 Å. В отличие от других изученных тетраэдрических комплексов Co, центральный атом металла не имеет контактов с другими молекулами.

Т а б л и ц а 12

Характеристики поверхности Хиршфельда тетраэдрических комплексов Co(II)

Формула	$K_{\text{упак}} \%$	$V_{\text{H}}, \text{Å}^3$	$S_{\text{H}}, \text{Å}^2$	G/Ω
Co(Mei-dpm) ₂ 1577788	63.10	614.77	481.71	0.73/0.068
Co(Mei-acac) ₂ 1577785	64.80	336.29	310.74	0.75/0.078
Co(MeiMei-acac) ₂ 1577787	65.14	386.84	344.27	0.75/0.051
Co[dmpda(acac) ₂] 1577786	61.85	405.93	336.09	0.79/0.070
Co(tfEti-hfac) ₂ NACPEM	59.56	537.31	421.58	0.76/0.044
Co(pToli-ba) ₂ WAYKUE	61.89	703.51	590.82	0.65/0.034
Co(Ar1i-ba) ₂ WAYLAL	60.39	743.53	563.19	0.71/0.030
Co(Ar2i-ba) ₂ WAYLEP	66.52	726.55	587.65	0.67/0.085
Co(Ar3i-ba) ₂ WAYLIT	61.89	459.66	412.54	0.70/0.164
Co(Ar4i-ba) ₂ WAYLOZ	60.39	703.39	589.34	0.65/0.036
Co(Phi-ba) ₂ WAYLUF	66.52	662.08	542.28	0.68/0.033
Co(dpm) ₂ ZZZVBA01	59.21	595.3	496.6	0.69/0.064

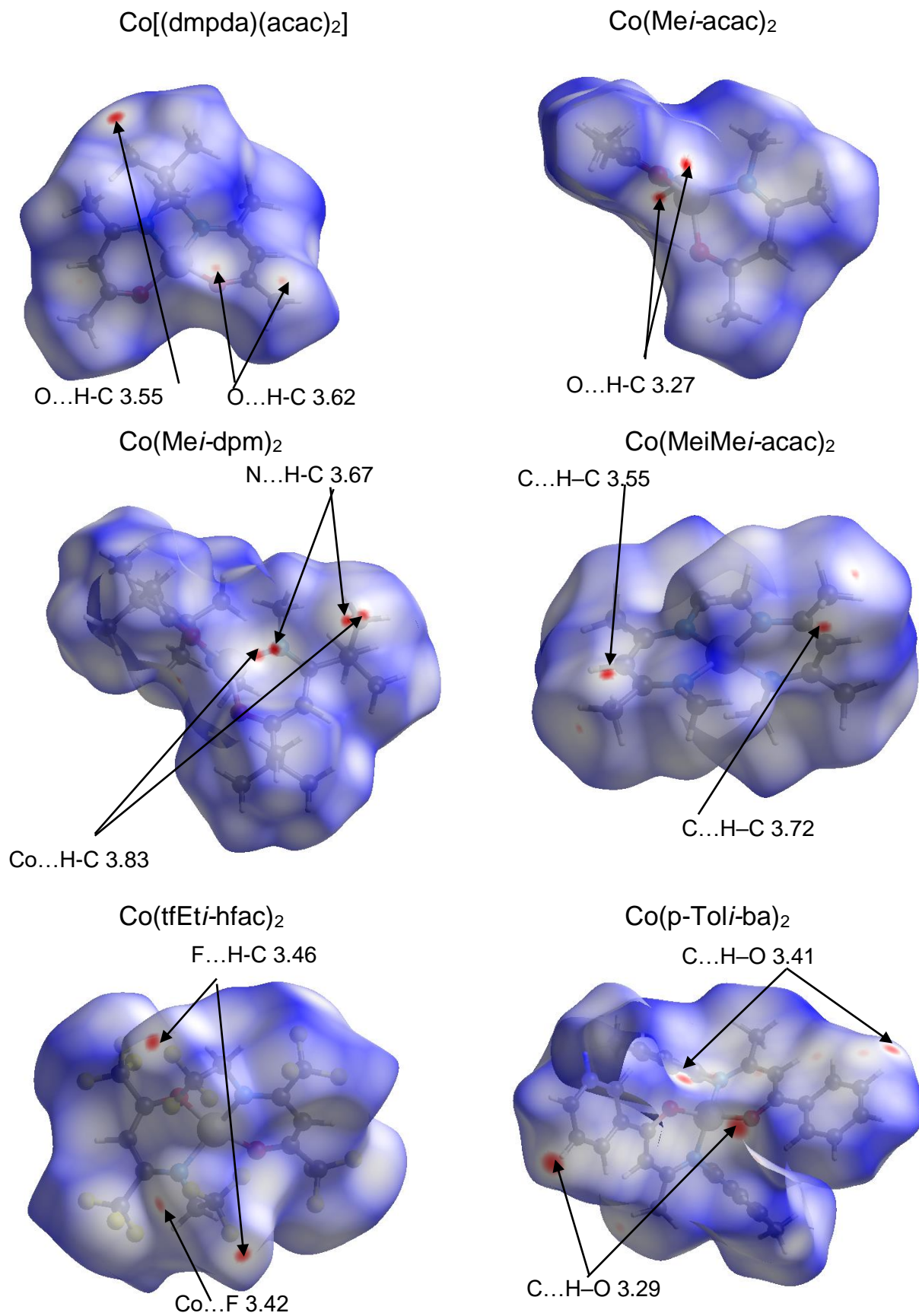


Рис. 49. ПХ тетрадрических комплексов Co(II) с β-дикетонатат-ионами и их производными. (Показаны контакты с $d_{norm} < -0.1$)

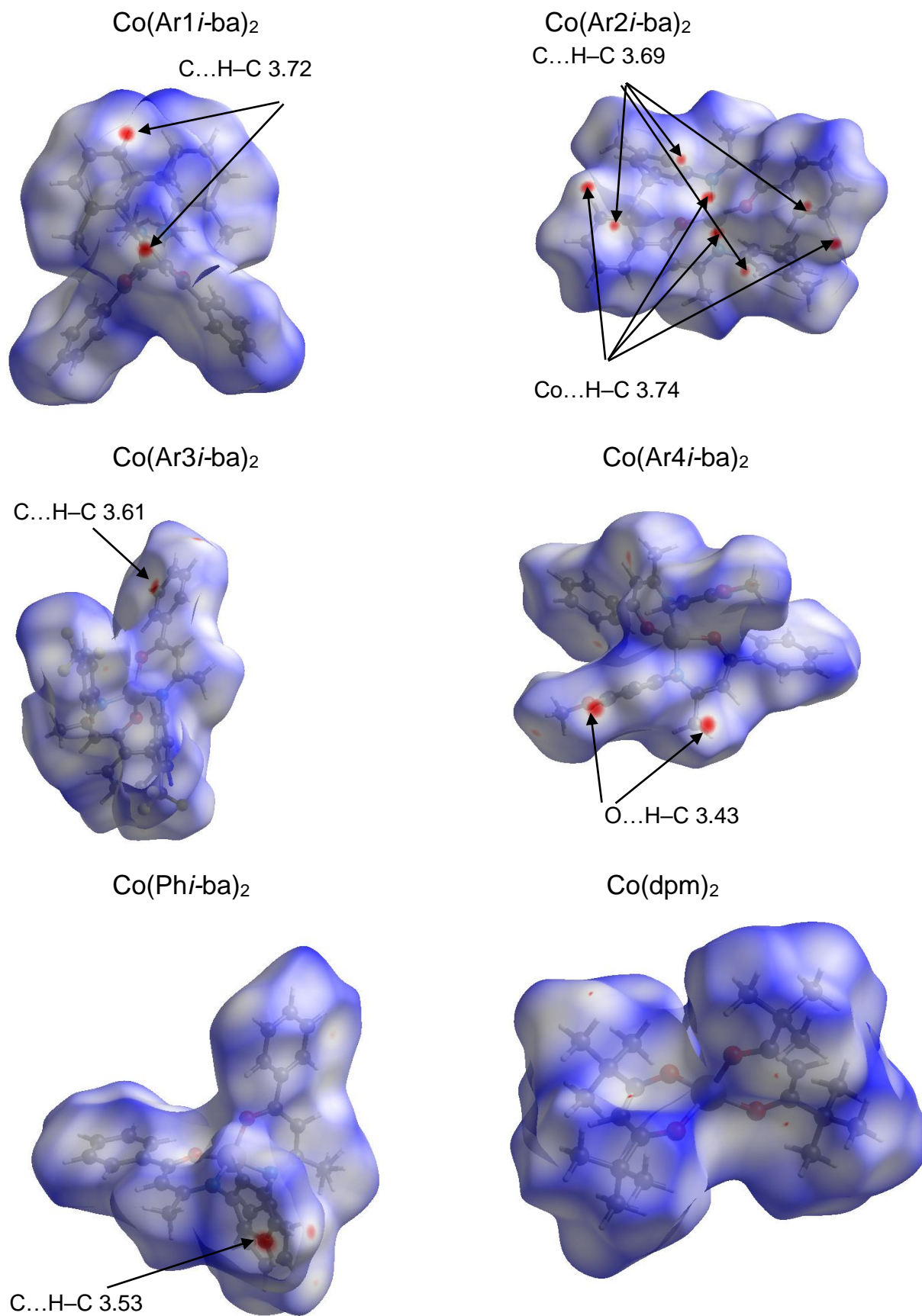


Рис. 50. ПХ тетраэдрических комплексов Co(II) с β-дикетонатат-ионами и их производными.
(Показаны контакты с $d_{norm} < -0.1$)

Значения шаровидности G в тетраэдрических комплексах Co(II) лежат в интервале 0.65–0.79, т.е. в целом не отличаются от значений, рассчитанных для октаэдрических комплексов Co(II) , Co(III) . Значения асферичности лежат в интервале 0.030–0.164. Таким образом, для тетраэдрических комплексов Co(II) можно ожидать сходные мотивы упаковок.

Молекулы в структуре Co(Mei-acac)_2 расположены по искаженному гексагональному закону с образованием гофрированных слоев перпендикулярно оси c (рис. 51). Углы $\angle\text{CoCoCo}$ в слое составляют 112 и 136°.

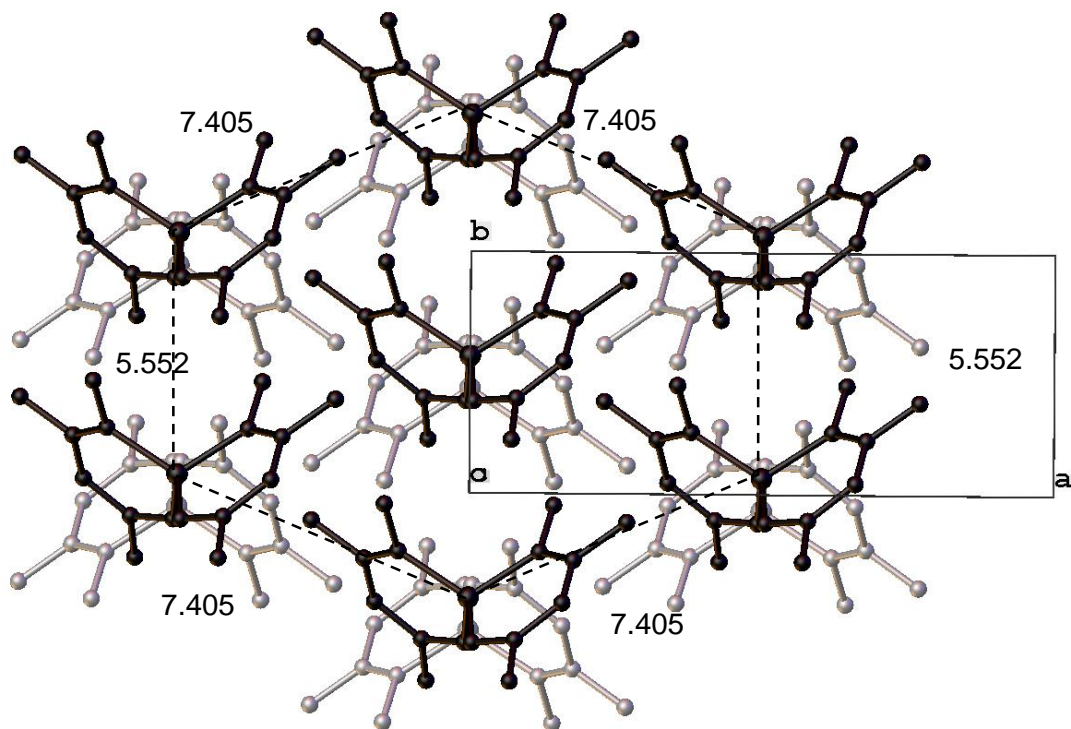


Рис. 51. Проекция упаковки структуры Co(Mei-acac)_2 на плоскость ab . (Верхний слой показан черным цветом. Указаны длины сторон шестиугольника, образованного атомами кобальта. Атомы водорода не показаны)

Упаковка структуры Co(Mei-dpm)_2 образована слоями, в которых молекулы уложены по искаженному гексагональному закону, причем в каждом слое присутствуют обе независимые молекулы. Плоскость слоев перпендикулярна направлению $[01\bar{1}]$ (рис. 52). Углы $\angle\text{CoCoCo}$ в слое составляют 143, 128 и 86°. Соседние молекулы в разных слоях образуют стопки, с расстояниями $\text{Co}\dots\text{Co}$ 8.98 и 9.36 Å и углом $\angle\text{CoCoCo}$ – 178°.

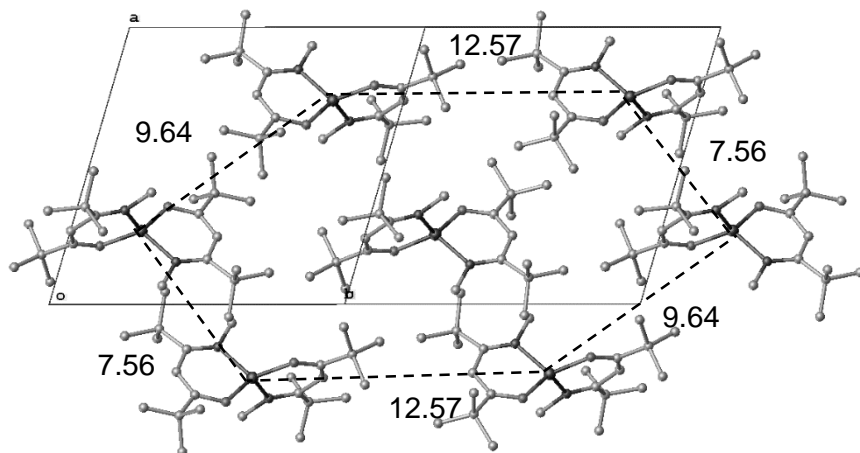


Рис. 52. Слой упаковки $\text{Co}(\text{Mei-dpm})_2$. Проекция вдоль направления $[10\bar{1}]$

Упаковка комплекса $\text{Co}[\text{dmpda}(\text{acac})_2]$ образована слоями, перпендикулярными оси b , молекулы в которых уложены по псевдогексагональному закону (рис. 53). Расстояния Co-Co в слое составляют 8.779, 7.374 и 7.864 Å, а углы $\angle\text{CoCoCo}$ 137.35, 106.04 и 113.97°.

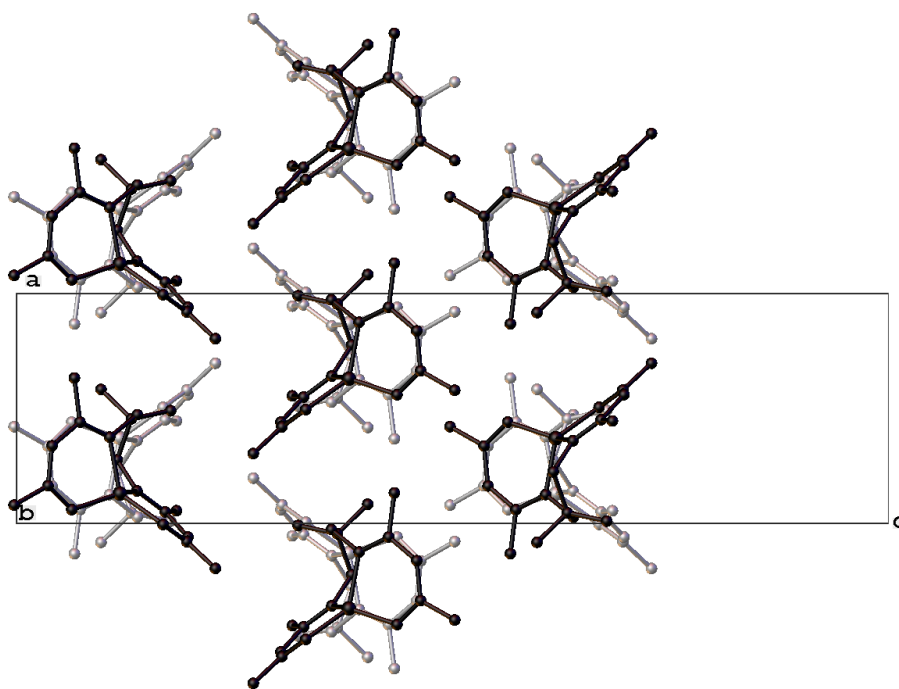


Рис. 53. Слои упаковки $\text{Co}\{\text{dmpda}(\text{acac})_2\}$ проекция на плоскость ac .
(Верхний слой показан черным цветом)

Упаковка структуры $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ образована слоями, расположенными перпендикулярно оси c , в которых молекулы располагаются по искаженному гексагональному закону. Углы $\angle\text{CoCoCo}$ в слое равны 135 и 91°, соседние слои смещены относительно друг друга на 6.65 Å. Расстояние между атомами кобальта в стопках составляет 6.33 Å, угол $\angle\text{CoCoCo}$ 120.74° (рис. 54а,б).

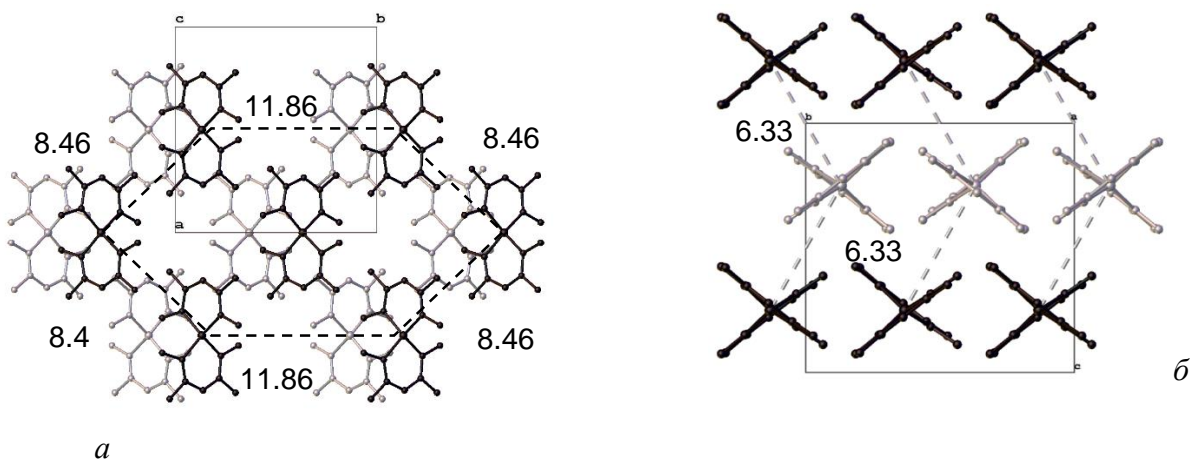


Рис. 54. Проекция упаковки $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ на плоскость ab (а) (верхний слой показан черным цветом). Стопки молекул в структуре $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ в проекции на плоскость bc (б)

Упаковка структуры $\text{Co}(\text{tfEti-hfac})_2$ образована слоями, расположенными перпендикулярно направлению b , при этом молекулы в слое расположены по прямоугольному мотиву. Расстояние $\text{Co}\dots\text{Co}$ в слое 6.74 и 10.45 Å, углы $\angle\text{CoCoCo}$ 87.8° и 92.1° (рис. 55).

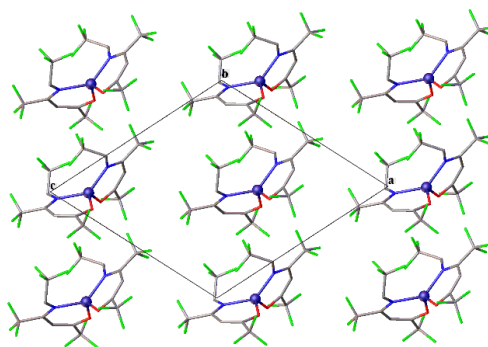


Рис. 55. Строение слоя в структуре $\text{Co}(\text{tfEti-hfac})_2$

В структурах комплексов с $\text{Co}(\text{Aryli-ba})_2$ (где Aryl – ароматический заместитель) наличие объемных арильных заместителей при атомах азота вызывает сильное искажение гексагонального мотива укладки комплексов (рис. 56).

В двух структурах $\text{Co}(\text{Aryli-ba})_2$ обнаружена специфическая укладка молекул, что связано с объемностью заместителей при атомах азота. В структуре $\text{Co}(\text{Ar2i-ba})_2$ молекулы образуют сдвоенные колонки. Данные колонки упакованы по искаженному гексагональному мотиву (рис. 57).

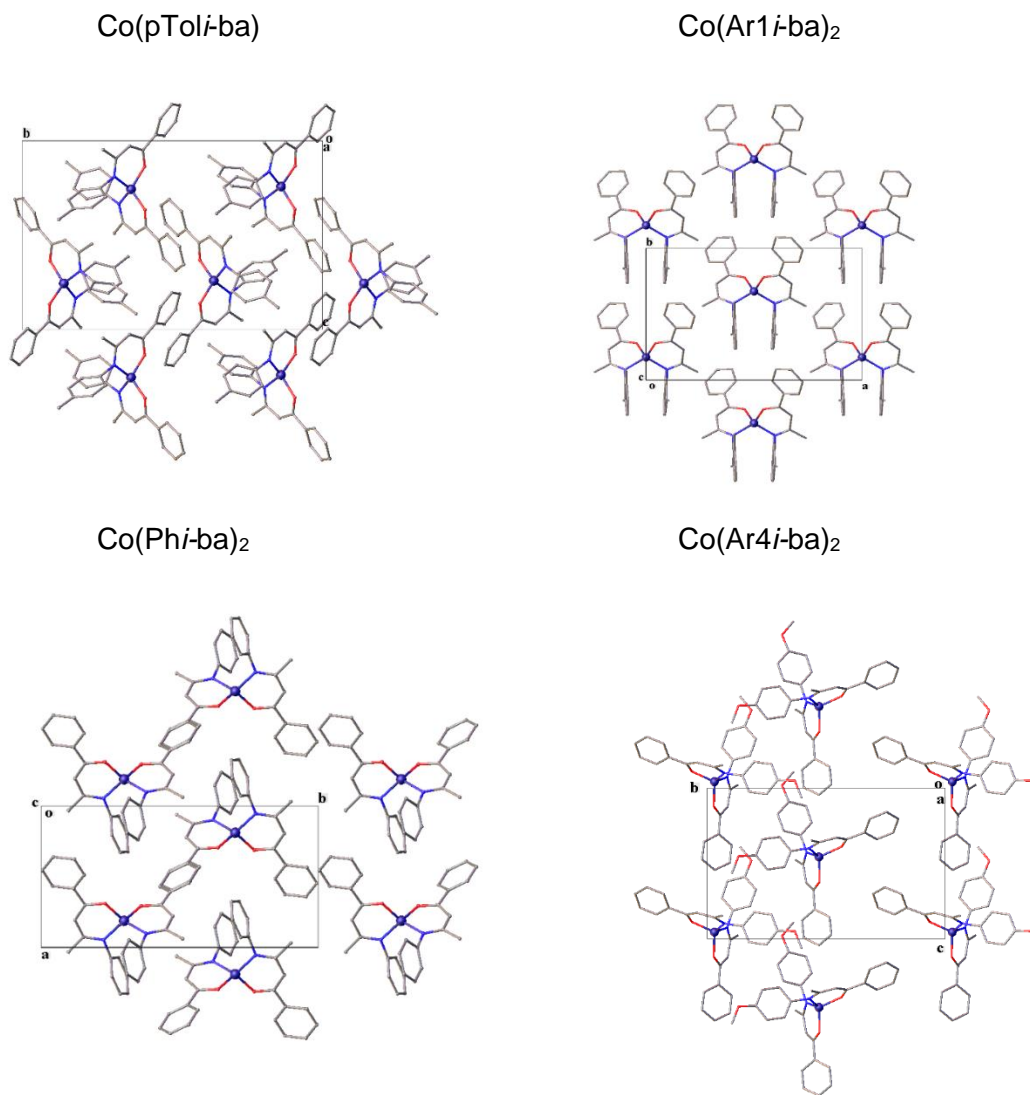


Рис. 56. Строение искаженных гексагональных слоев в структурах $\text{Co}(\text{Aryli-ba})_2$

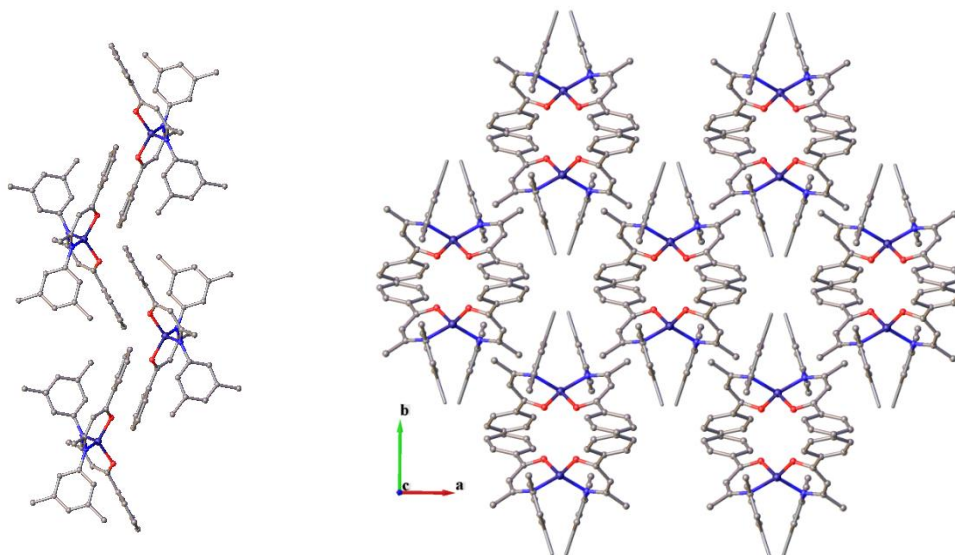


Рис. 57. Сдвоенная колонка комплексов $\text{Co}(\text{Ar2i-ba})_2$ и их псевдогексагональная укладка

В структуре $\text{Co}(\text{Ar3i-ba})_2$ молекулы образуют двойные слои, в которых молекулы уложены между собой по искаженному гексагональному закону. Двойные слои

ориентированы атомами фтора наружу, кратчайшее расстояние F...F между слоями составляет 3.03 Å (рис. 58).

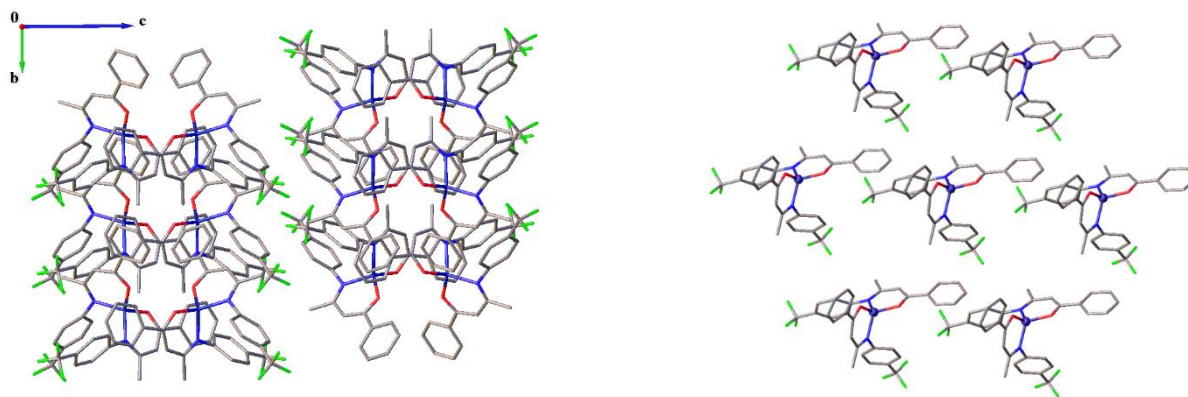


Рис. 58. Сдвоенные псевдогексагональные слои в $\text{Co}(\text{Ar3i-ba})_2$

В структуре $\text{Co}(\text{dpm})_2$ молекулы обладают низким коэффициентом асферичности ($\Omega=0.064$), что приводит к гексагональному мотиву упаковки. Слои молекул в кристалле гофрированы и расположены перпендикулярно направлению a (рис. 59).

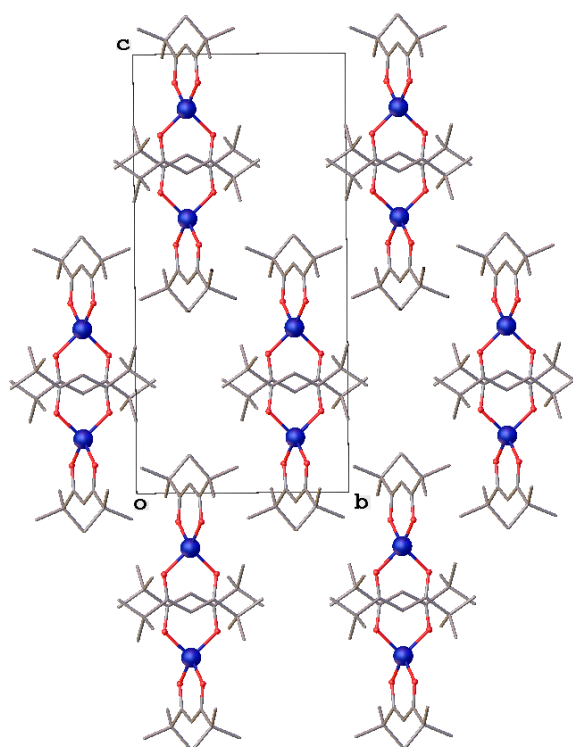


Рис. 59. Строение слоев в структуре $\text{Co}(\text{dpm})_2$

3.2.3 Плоские комплексы $\text{Co}(\text{II})$

Плоскоквadratные комплексы $\text{Co}(\text{II})$, геометрические характеристики которых приведены в табл. 13, можно поделить на три категории в зависимости от донорных атомов, входящих в их окружение. В кетоиминатных и двойных кетоиминатных комплексах $\text{Co}(\text{II})$ КО образовано двумя атомами N и двумя атомами O. В диминатных

комплексах КО образовано четырьмя атомам N. Угол разворота хелатных циклов Ψ для всех комплексов мал, максимальное значение 5.3° наблюдается в структуре $\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$, а для трех комплексов ($\text{Co}(i\text{-dpm})_2$, $\text{Co}(ii\text{-pbm})_2$ и $\text{Co}(\text{Ar}5ii\text{-pbm})_2$) равен 0, что связано с нахождением центрального атома Co в центре инверсии. Длины связей Co–O, Co–N лежат в узком интервале 1.838–1.867 Å независимо от природы донорного атома. Исключение представляет структура $\text{Co}(\text{Ar}5i\text{-pbm})_2$ в которой одна из связей Co–N достигает 1.962 Å. Хелатные углы $\angle\text{NCoO}$ для кетоиминатных комплексов лежат в интервале $92.7\text{--}94.30^\circ$ в то время как в диминатных комплексах соответствующие углы $\angle\text{NCoN}$ – в интервале $88.8\text{--}90.1^\circ$.

Т а б л и ц а 13

Основные стереохимические характеристики плоских комплексов Co(II)

Формула Код CSD	Co–O, Å	Co–N, Å	$\angle\text{N(O)CoN(O)}, ^\circ$	$\lambda, ^\circ$	$\Psi, ^\circ$
$\text{Co}(i\text{-dpm})_2$ 1577784	1.838(3)	1.864(3)	92.7(1)	0.3	0
$\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$ EBAICO01	1.855; 1.846	1.862 1.867	93.60; 93.86	1.0; 3.2	3.4
$\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$ MAMTOJ	1.852(1); 1.854(1)	1.858(1); 1.862(1)	94.14(6); 94.30(6)	1.3; 2.1	5.0
$\text{Co}(ii\text{-pbm})_2$ FEYMIG	-	1.835; 1.861	90.1	0.8	0
$\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$ REKVUA	-	1.854; 1.867	89.85; 90	2.7 3.9	5.3
$\text{Co}(i\text{PR}2\text{Phii-pbm})_2$ ONEGEU	-	1.880; 1.962	88.8	2.9	0

Основные характеристики ПХ: объем, площадь, шаровидность и асферичность приведены в табл. 14. Анализ приведенных характеристик показывает, что шаровидность лежит в интервале 0.63–0.73, асферичность находится в более широких интервалах. В случае комплексов с большими и объемными заместителями ($\text{Co}(i\text{PR}2\text{Phii-pbm})_2$ и $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$), асферичность низкая (0.052 и 0.095 соответственно) и схожа со значениями для октаэдрических и тетраэдрических комплексов Co(II). Асферичность остальных комплексов лежит в узком интервале 0.152–0.164, за исключением молекулы $\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$, для которого наблюдается высокое значение асферичности равное 0.296.

Характеристики поверхности Хиршфельда квадратных комплексов Co(II)

Формула	$K_{\text{упак}} \%$	$V_{\text{H}}, \text{Å}^3$	$S_{\text{H}}, \text{Å}^2$	G/Ω
Co(<i>i</i> -dpm) ₂ 1577784	61.48	619.08	488.35	0.72/0.095
Co[en(ba) ₂] EBAICO01	69.18	459.66	412.54	0.70/0.164
Co[en(dphac) ₂] MAMTOJ	64.42	724.74	616.20	0.63/0.152
Co(<i>ii</i> -pbm) ₂ FEYMIG	63.81	586.87	502.18	0.68/0.157
Co(<i>ii</i> -Mesac) ₂ REKVUA	67.26	585.57	514.48	0.66/0.296
Co(Ar5 <i>ii</i> -pbm) ₂ ONEGEU	64.67	1068.80	692.70	0.73/0.052

Квадратное КО центрального атома способствует образованию укороченных контактов атома кобальта с атомами соседних молекул, что хорошо видно на ПХ. В структуре Co(*i*-dpm)₂ возникают укороченные контакты атома Co с атомами водорода разупорядоченной третбутильной группы, таким образом, что расстояние Co...¹C составляет 4.34 Å. Молекула Co[en(ba)₂] в кристалле с одной стороны хелатного цикла образует короткий контакт Co...Co (3.52 Å), а с другой стороны – пару укороченных контактов Co...H–C (2.83 Å). Также укороченные контакты с обеих сторон хелатного цикла Co...H–C (2.78 Å) наблюдаются в структуре Co[en(dphac)₂], однако кроме них возникает две пары укороченных контактов C...H–C (2.63 Å). Молекула Co((*i*Pr₂Phi-*ii*-pbm)₂) имеет четыре укороченных контакта C...H–C (2.60 Å) с соседней молекулой. В остальных молекулах при анализе ПХ были обнаружены только контакты с $d_{\text{ном}} > 0.1$ (рис. 60).

Псевдоквадратное КО и, как следствие, высокий показатель асферичности комплексов Co(*i*-dpm)₂ приводит к паркетному типу упаковки (рис. 61). На пятое и шестое координационные места атома кобальта ориентированы ¹Вu-заместители соседних молекул с возникновением коротких контактов Co...H (в одном из положений, достигающих 2.954 Å, при этом расстояние от атома кобальта до четвертичного атома углерода ¹Вu-группы составляет 4.343 Å).

В структурах Co[en(L)₂] молекулы образуют стопки, в которых содержатся вышеупомянутые укороченные контакты. Молекулы в стопках развернуты по принципу «голова к хвосту». Расстояние Co...Co в стопках составляет 3.52; 4.89 и 5.44; 4.78 Å, а углы ∠CoCoCo – 140.9 и 152.4° для Co[en(ba)₂] и Co[en(dphac)₂] соответственно (рис. 62а,в). Стопки уложены по гексагональному мотиву в структуре Co[en(ba)₂] (Co...Co 10.8–

12.8 Å, $\angle\text{CoCoCo}$ 110.6–127.3°), в то время как в $\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$ – по квадратному ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 9.8, 12.9 Å $\angle\text{CoCoCo}$ 82.0°) (рис. 62б,г).

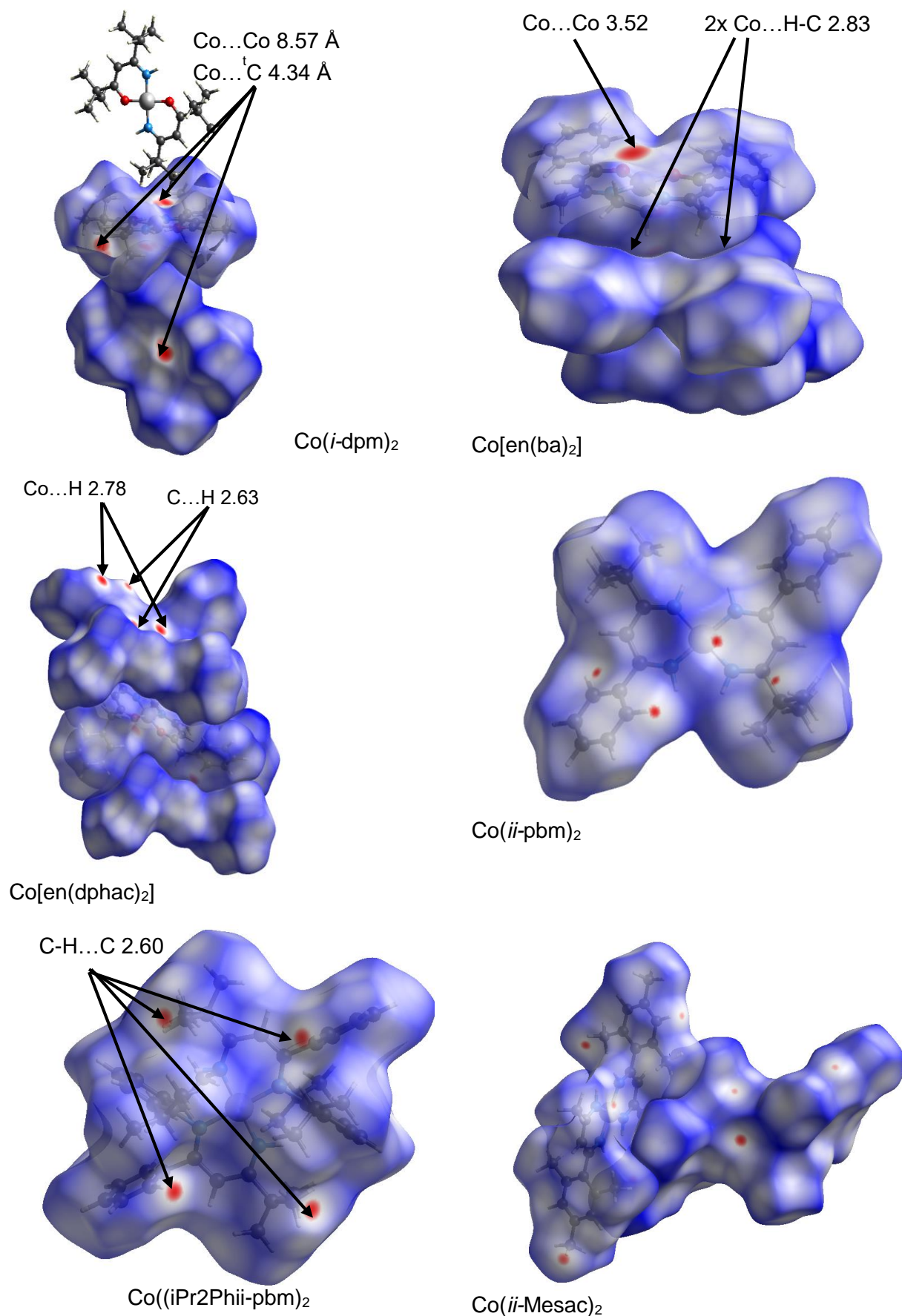


Рис. 60. Карты d_{norm} ПХ квадратных комплексов $\text{Co}(\text{II})$. (Показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$)

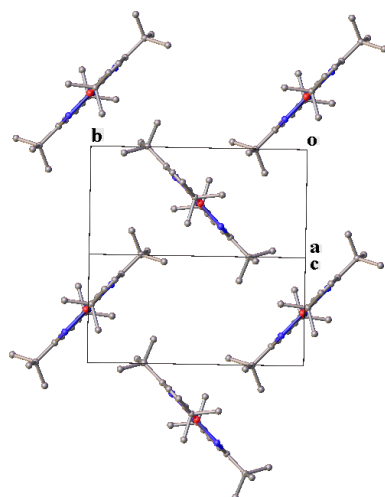


Рис. 61. Паркетная укладка молекул $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$ в слое.

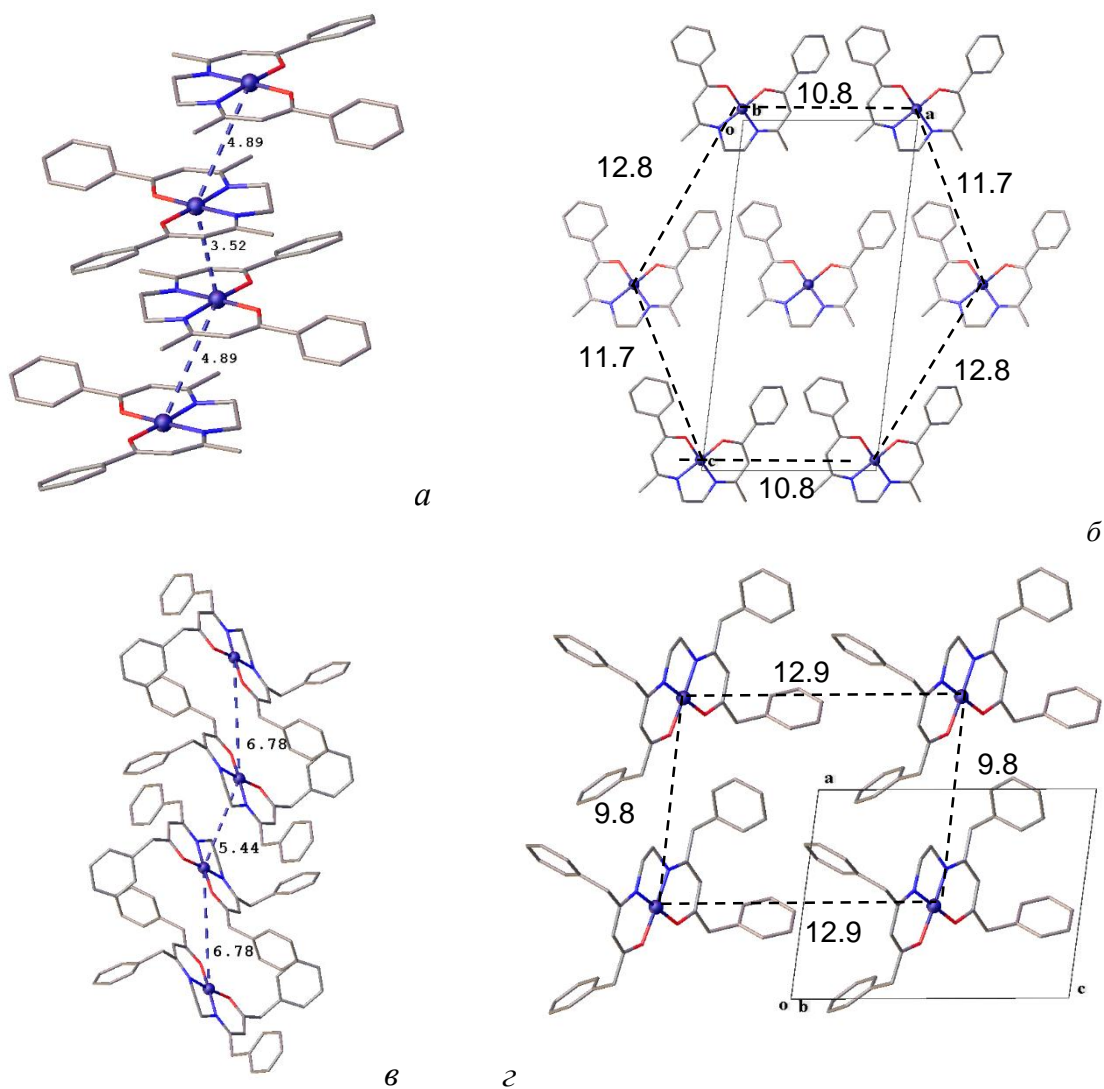


Рис. 62. Стопки (слева) и их укладка (справа) в структурах $\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$ (сверху) и $\text{Co}[\text{en}(\text{dphas})_2]$ (снизу)

Стопки молекул образуются также в структурах дииминатных комплексов $\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$ и $\text{Co}(ii\text{-pbm})_2$ (рис. 63а,б). Их отличительной особенностью является образование стопок, в которых $\angle\text{CoCoCo}$ равен 180° , а расстояние $\text{Co}\dots\text{Co}$ постоянно и составляет 9.05 и 5.90 Å соответственно. Данный факт связан с тем, что молекулы в стопке связаны только операциями трансляции. Укладка стопок происходит по квадратному мотиву, причем в структуре $\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$ между четырьмя соседними стопками расположена дополнительная стопка, развернутая на 90° относительно оси трансляции и сдвинутая по ней на половину периода трансляции. Параметры квадратной укладки соответствуют параметрам элементарной ячейки (рис. 63в,г).

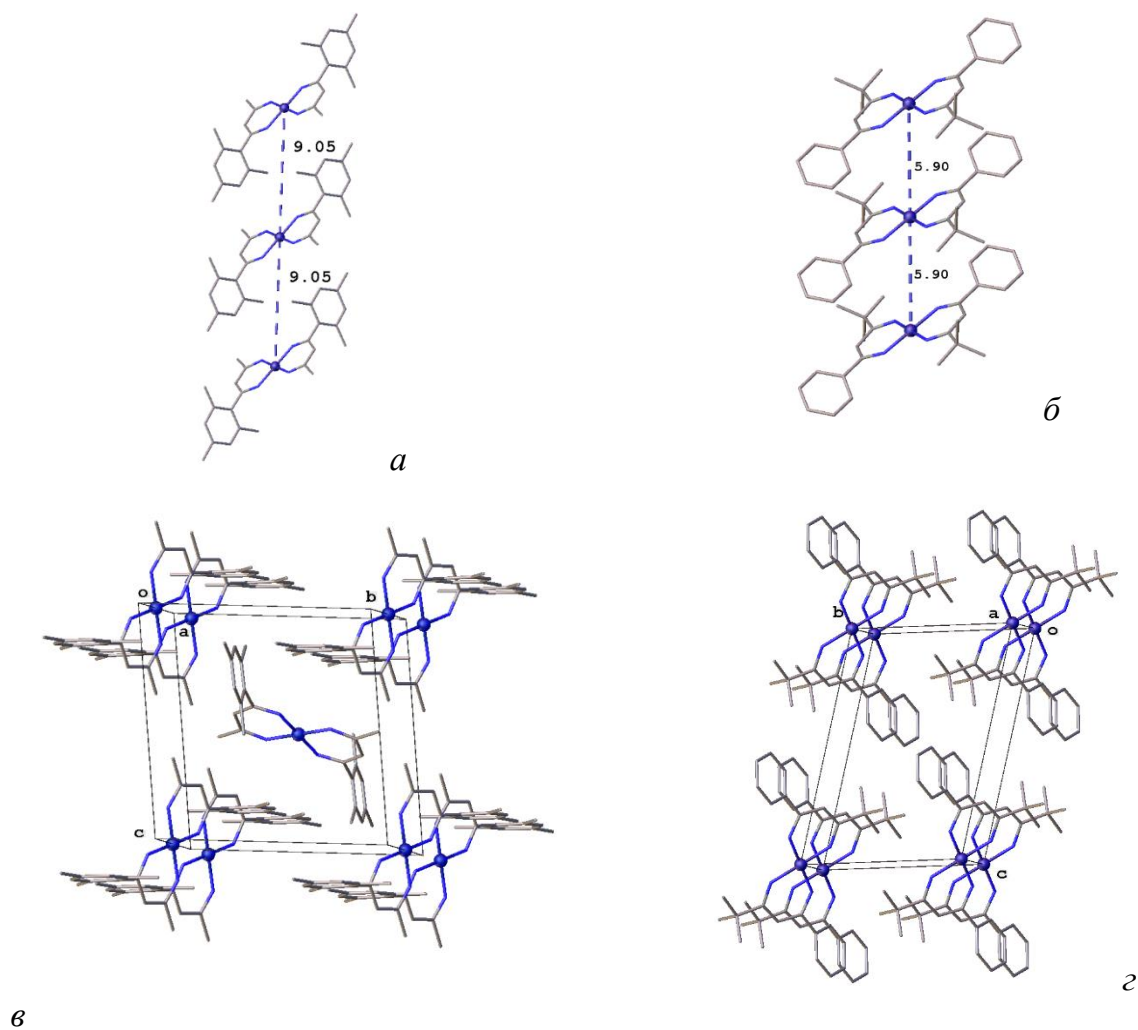


Рис. 63. Стопки (сверху) и их укладка (снизу) в структурах $\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$ (слева) и $\text{Co}(ii\text{-pbm})_2$ (справа)

В структуре $\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Phii-pbm})_2$ наблюдаются слои, в которых молекулы расположены по сильно искаженному гексагональному мотиву ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 9.32–11.9 Å, $\angle\text{CoCoCo}$ 70.5–143.0°) (рис. 64).

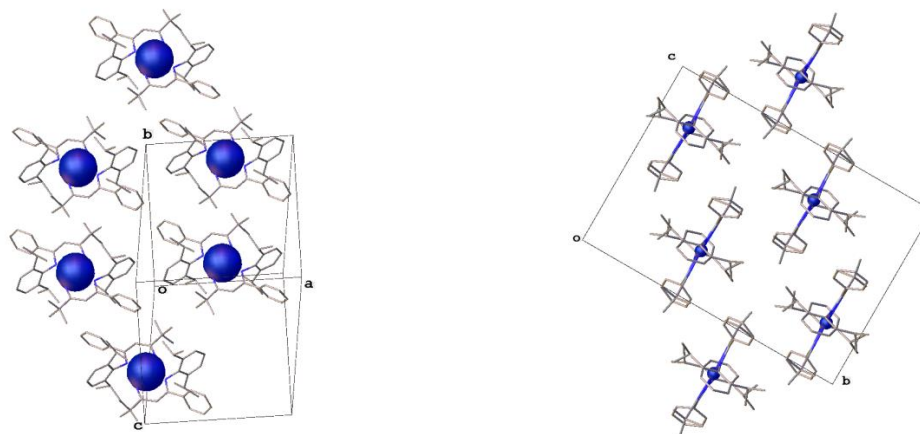


Рис. 64. Укладка молекул в слое и взаимное расположение слоев в структуре $\text{Co}(\text{iPr}_2\text{Phi-pbm})_2$

Таким образом, комплексы $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$ обладают широким диапазоном координационного окружения, что приводит к разнообразию упаковок молекул. Структуры $\text{Co}(\text{III})$ являются наиболее простыми с точки зрения укладки молекул в кристалле, так как обладают формой молекулы наиболее близкой к сферической ($G=0.65\text{--}0.73$), а значения асферичности лежат в диапазоне $0.002\text{--}0.065$. Кроме того, у структур $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$ отсутствуют возможности к образованию сильных межмолекулярных взаимодействий, способных оказывать влияние на упаковку. Данные факторы способствуют укладке молекул в кристаллах по гексагональному мотиву по аналогии с плотнейшей шаровой упаковкой. В случае наличия у лигандов трифторметильных заместителей наблюдается особо четкое разделение молекул на слои, в которых молекулы ориентированы CF_3 -группами наружу. В структурах $\text{Co}(\text{diam})(\beta\text{-dik})_2$ наблюдается аналогичная тенденция, однако введение диаминового лиганда без концевых заместителей при атомах азота в координационную сферу приводит к образованию водородных связей $\text{N}\text{--}\text{H}\dots\text{O}$, которые объединяют молекулы в димеры ($\text{Co}(\text{pda})(\beta\text{-dik})_2$) или цепочки ($\text{Co}(\text{en})(\text{ba})_2$). Димеры не обладают короткими межмолекулярными контактами и упаковываются подобно молекулам в структурах $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$. Цепочки молекул в $\text{Co}(\text{en})(\text{ba})_2$ нарушают принцип искаженной гексагональной укладки молекул и следуют квадратному мотиву укладки.

Комплексы $\text{Co}(\text{II})$ с тетраэдрическим КО представлены достаточно широко, к ним относятся: β -дикетонатные $\text{Co}(\text{dpm})_2$, β -кетоиминатные $\text{Co}(i\text{-}\beta\text{-dik})_2$, двойные кетоиминатные $\text{Co}[\text{dmpda}(\text{acac})_2]$, β -дииминатные $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$ комплексы. Несмотря на разнообразие строения, все они характеризуются низкими параметрами асферичности ($0.030\text{--}0.085$) и отсутствием сильных межмолекулярных взаимодействий, что приводит

к гексагональному мотиву укладки молекул в кристаллах. Отличные от данного способа укладки молекул наблюдаются в следующих структурах: $\text{Co}(\text{tfEti-hfac})_2$, в которой обилие CF_3 -групп приводит к образованию коротких контактов $\text{F}\dots\text{F}$ (2.85 Å) и как следствие к прямоугольному мотиву укладки молекул; $\text{Co}(\text{Ar2i-ba})_2$, в которой между соседними молекулами возникает 8 коротких контактов $\text{C-H}\dots\text{C}$ (3.69–3.74 Å), объединяющих молекулы в двойные колонки, уложенные по гексагональному мотиву; $\text{Co}(\text{Ar3i-ba})_2$, молекулы которой имеют высокий показатель асферичности (0.164), что приводит к образованию двойных слоев.

Комплексы $\text{Co}(\text{II})$ с квадратным окружением также представлены различными классами: β -кетоиминатными $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$, двойными кетоиминатными $\text{Co}[\text{en}(\beta\text{-dik})_2]$, β -дииминатными $\text{Co}(ii\text{-}\beta\text{-dik})_2$. Наиболее часто встречающимся способом упаковки является образование стопок молекул с их дальнейшей укладкой по квадратному или гексагональному (в случае $\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$) мотиву. Как правило, при этом возникает дополнительная координация к атому Co , проявляющаяся в укороченных контактах с атомами соседних молекул ($\text{Co}\dots\text{Co}$ или $\text{Co}\dots\text{H-C}$). У всех молекул, образующих стопки, наблюдаются довольно высокие значения асферичности (0.152-0.296). В случае кетоиминатного комплекса $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$, обладающего несколько меньшим значением асферичности (0.096), у центрального атома возникает дополнительная координация с третбутильными группами соседних молекул, что приводит к образованию слоев, в которых молекулы уложены по паркетному мотиву. У молекулы $\text{Co}(\text{Ar5ii-pbm})_2$ значение асферичности (0.052) на уровне значений для октаэдрических комплексов Co , что и проявляется в таком же гексагональном мотиве укладки молекул в кристалле. Сводные характеристики ПХ и упаковки проанализированных комплексов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ приведена в табл. 42 Приложения.

ГЛАВА 4. Анализ кристаллических структур $\text{Ir}(\text{I})$

4.1 Комплексы $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}$

В литературном обзоре (см. раздел 1.2.1) было отмечено, что в ряду структур $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}$ были известны только две $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ и $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$. Параметры элементарных ячеек и пространственные группы пяти новых комплексов представлены в табл. 33-36 Приложения. Все структуры молекулярные. Основные стереохимические характеристики комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}$ представлены в табл. 15.

Основные стереохимические характеристики структур $\text{Ir}(\text{CO})_2L$

Формула Код CSD	Ir–O, Å	$\angle\text{OIrO}$, °	Ir–C, Å	$\angle\text{CIRc}$, °	λ , °
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ 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
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$ 1577791	2.065(11), 2.050(13)	88.7(5)	1.85(3), 1.799(17)	88.6(10)	2.7
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$ 1553475	2.048(4), 2.052(4)	88.98(15)	1.843(6), 1.843(6)	90.1(3)	0.3
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dpm})$ 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
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ <i>ACRHC002</i>	2.043(3), 2.048(2)	89.3(1)	1.826(3), 1.838(5)	88.7(2)	0.03
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$ <i>XOFQOZ01-06</i>	2.022(2) – 2.033(2)*	*	1.829(4) – 1.858(2)	86.5(1) – 87.9(1)	0.4 – 3.3
Интервал	2.022(2) – 2.065(11)	88.7(5) – 89.36(17)	1.799(17)– 1.858(2)	86.5(1)– 90.2(3)	0.03–3.3

* Ir–N 2.045(8)– 2.065(3) Å; $\angle\text{OIrN}$ 89.6(1) – 90.8(1)°

Во всех структурах координационное окружение центрального атома близко к идеальному квадрату – расстояния Ir–O примерно на 0.2 Å больше Ir–C, а углы $\angle\text{OIrO}$ и $\angle\text{CIRc}$ близки к 90°. Выход атома Ir из плоскости координационного полиэдра OОСС не превышает 0.011 Å. Перегиб β -дикетонатных циклов незначителен: во всех случаях значение λ не превышает 3.3°, такое значение отмечено в комплексе $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$. Интервал значений Ir–O 2.022–2.065 Å соответствует верхней границе характеристик β -дикетонатных комплексов $\text{Ir}(\beta\text{-dik})_3$. Так в $\text{Ir}(\text{acac})_3$ [84] длины связей Ir–O лежат и в пределах 2.003–2.033 Å. Значения валентных углов $\angle\text{OIrO}$ в комплексах $\text{Ir}(\text{CO})_2L$ лежат в интервале 88.7 – 89.36°, это заметно меньше, чем, например, в комплексе $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 93.6 – 95.9°.

В табл. 16 приведены характеристики ПХ комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2L$. Как и следовало ожидать, наиболее высокие значения V_N и S_N у комплексов с наиболее сложными (разветвленными) заместителями: $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dpm})$ и $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$, а наиболее низкие значения у простейшего представителя – $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$.

Характеристики поверхности Хиршфельда комплексов Ir(CO)₂L

Формула	V _H , Å ³	S _H , Å ²	G/Ω	K _{упак} %
Ir(CO) ₂ (btfac) 1553477	312.06	302.9	0.74/0.152	67.8
Ir(CO) ₂ (hfac)* 1577791	–	–	–/–	68.3
Ir(CO) ₂ (ptac) 1553475	305.99	293.6	0.75/0.097	66.7
Ir(CO) ₂ (dpm) 1553476	357.58	326.2	0.75/0.081	64.1
Ir(CO) ₂ (асас) ACRHC002	210.66	221.9	0.77/0.126	68.2
Ir(CO) ₂ (p-Toli-асас) XOFQOZ02(янтарный)	344.57	315.25	0.75/0.164	66.1
Ir(CO) ₂ (p-Toli-асас) XOFQOZ03(желтый)	332.09	313.17	0.74/0.188	68.6
Ir(CO) ₂ (p-Toli-асас) XOFQOZ04(оранжевый)	347.74	320.07	0.75/0.187	65.7
Ir(CO) ₂ (p-Toli-асас) XOFQOZ05(LT-оранжевый)	340.91	314.05	0.75/0.162	67.1
Ir(CO) ₂ (p-Toli-асас) XOFQOZ–XOFQOZ06	332.09 - 347.74	313.2 -320.1	0.74-0.75/ 0.100-0.188	63.2-69.5

* разупорядочение комплексов не позволяет корректно построить и исследовать поверхность Хиршфельда.

Значения *G* (шаровидность) лежат в узком интервале 0.74-0.77. Интервал значений *Ω* (асферичность) от 0.08 для молекулы Ir(CO)₂(dpm) до 0.188 для молекулы одного из полиморфов Ir(CO)₂(p-Toli-асас). Обращает на себя внимание широкий диапазон *Ω* для полиморфных модификаций Ir(CO)₂(p-Toli-асас), что связано с различными углами поворота заместителя p-Tol вокруг связи C–N. Значения коэффициентов упаковки в структурах Ir(CO)₂L лежат в интервале 63.2-69.5%.

Анализ карт *d*_{норм} комплексов Ir(CO)₂L (рис. 65 и 66) выявил контакты Ir...Ir от 3.206 Å в Ir(CO)₂(btfac) до 4.13 Å в Ir(CO)₂(p-Toli-асас). Других значимых контактов (*d*_{норм}<-0.1) в структурах не обнаружено.

В структуре Ir(CO)₂(btfac) можно выделить межмолекулярные контакты с $-0.1 < d_{\text{норм}} < 0$, в которых участвуют атомы O, принадлежащие CO-лигандам: O...F (2.77 Å) и O...O (2.90 Å). Наибольший вклад (23.6 и 15.9% для двух независимых молекул) в площадь поверхности ПХ вносят O...N контакты.

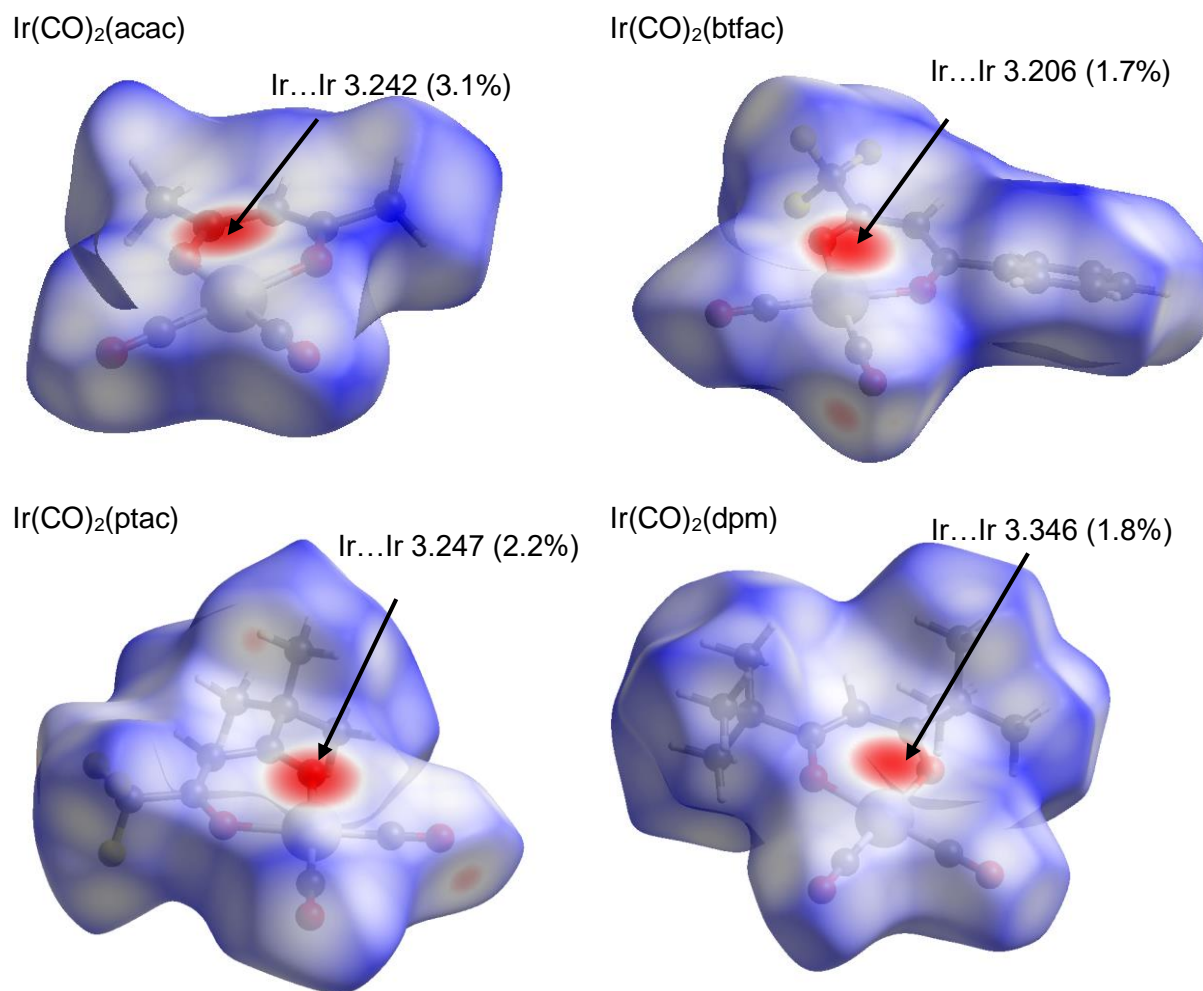


Рис. 65. ПХ комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2L$.
 (Показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$. В скобках указаны вклады контактов в ПХ)

На рис. 66 показаны ПХ комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{pToli-acac})$ в четырех полиморфных кристаллических модификациях. Картины межмолекулярных контактов немного отличаются. В структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac}) \{XOFQOZ04\}$ помимо укороченных контактов $\text{Ir} \dots \text{Ir}$ по обе стороны хелатного цикла возникают укороченные контакты $\text{C} \dots \text{H}-\text{C}$ (3.66 Å) между атомом С карбонильной группы и атомом Н при одном из атомов С, принадлежащих фенильному кольцу. В структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac}) \{XOFQOZ03\}$ к аналогичным контактам $\text{C} \dots \text{H}-\text{C}$ (3.58 и 3.65 Å) добавляются контакты $\text{O} \dots \text{H}-\text{C}$ (3.38 Å) между атомом О карбонильной группы и атомом Н фенильного кольца. В структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac}) \{XOFQOZ02\}$ укороченные контакты $\text{Ir} \dots \text{Ir}$ реализуются только с одной стороны хелатного цикла, при этом также присутствуют описанные ранее контакты $\text{C} \dots \text{H}-\text{C}$ (3.63 Å) и $\text{O} \dots \text{H}-\text{C}$ (3.41 Å).

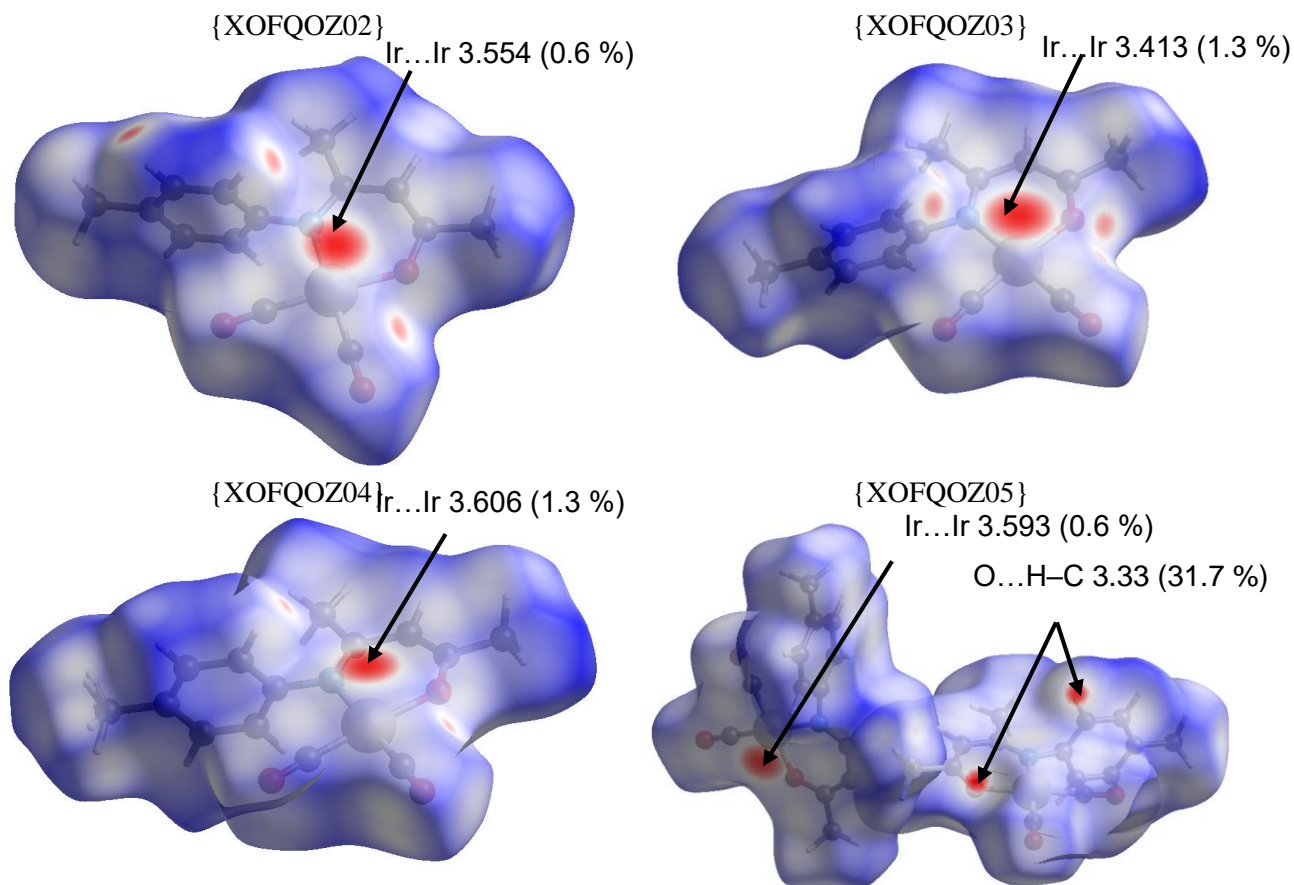


Рис. 66. ПХ комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$ в четырех полиморфных модификациях. (Показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$. В скобках указаны вклады контактов в ПХ)

В структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$ {XOFQOZ05} присутствуют две кристаллографически независимые молекулы с отличающимися картами d_{norm} . В первой молекуле карты d_{norm} аналогичны картам в структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$ {XOFQOZ02} с одним укороченным контактом Ir...Ir и парой контактов C...H-C (3.63 Å). Во второй молекуле единственный близкий контакт Ir...Ir (4.04 Å) выходит за границы суммы ВдВ-радиусов и не виден на карте d_{norm} , имеется пара укороченных контактов O...H-C (3.33 Å) между атомом O хелатного лиганда и атомом H фенильного цикла.

За счет контактов Ir...Ir комплексы $\text{Ir}(\text{CO})_2L$ объединены в стопки (рис. 67, 68), характеристики которых даны в табл. 17. Исключение составляют янтарные ({XOFQOZ}, {XOFQOZ02}) и желтые ({XOFQOZ05}, {XOFQOZ06}) полиморфные модификации $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$, в которых происходит объединение молекул в димеры. Наиболее короткий контакт Ir...Ir 3.21 Å отмечен в структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$ {1553477}. Относительные смещения атомов Ir от осей стопок незначительны - минимальный угол $\angle\text{IrIrIr}$ 148.7° наблюдается в низкотемпературной оранжевой полиморфной модификации $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toli-acac})$ ({XOFQOZ01}, {XOFQOZ03}). Молекулы в стопках развернуты относительно друг друга по принципу «голова к хвосту». Как правило, молекулы в

стопках связаны между собой центром инверсии, в таких случаях они развернуты на 180° относительно друг друга (угол разворота молекул измерялся как торсионный угол $C\gamma^1-Ir1-Ir2-C\gamma^2$). При соседстве в стопке двух кристаллографически независимых молекул принцип «голова к хвосту» обычно нарушается. Так, в структуре $Ir(CO)_2(btfac)$ углы разворота молекул 130.9 и 132.7° . Контакты $Ir...Ir$ практически перпендикулярны плоскостям молекул, угол контакта $Ir...Ir$ с нормалью к хелатному циклу ($\angle Ir...Ir / \text{нормаль } KO$) лежит в диапазоне $2.9-20.7^\circ$.

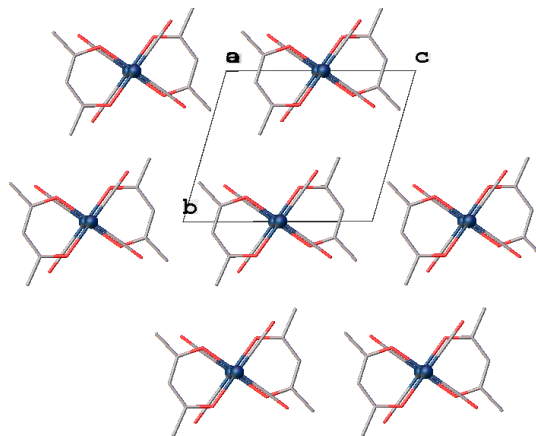
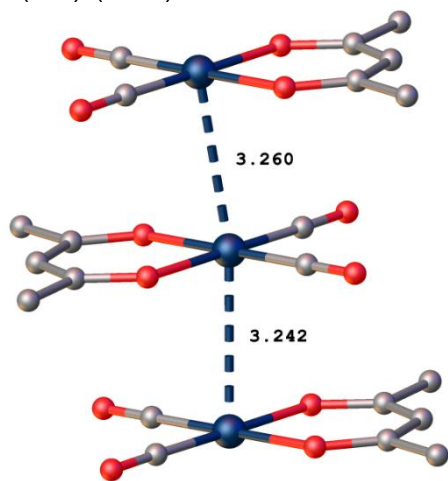
Т а б л и ц а 17

Характеристики стопок в структурах $Ir(CO)_2L$

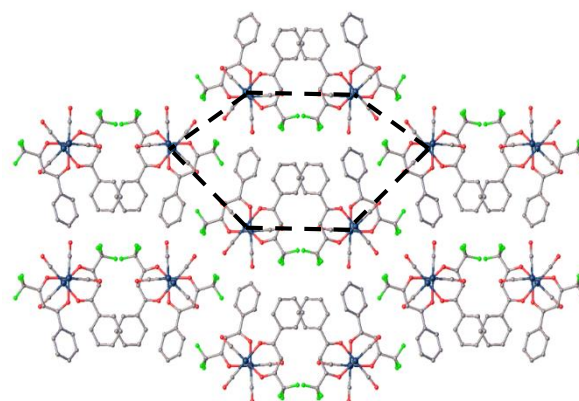
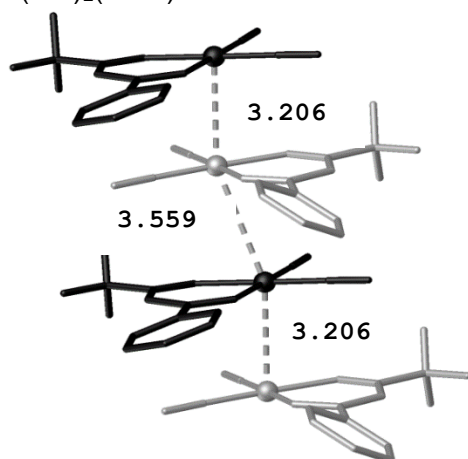
Формула	$Ir...Ir, \text{ \AA}$	$\angle IrIrIr, ^\circ$	$\angle Ir...Ir / \text{нормаль } KO$	$\angle C\gamma^1-Ir1-Ir2-C\gamma^2, ^\circ$
$Ir(CO)_2(btfac)$ 1553477	3.21, 3.56	158.7	5.8; 16.5	130.9, 132.7
$Ir(CO)_2(hfac)$ 1577791	3.27	164.1	9.9; 9.6	180; 134
$Ir(CO)_2(ptac)$ 1553475	3.25	173.9	2.9; 3.7	145.2
$Ir(CO)_2(dpm)$ 1553476	3.35, 3.34	166.0	7.3; 7.1	147.7
$Ir(CO)_2(acac)$ ACRHC002	3.24, 3.26	170.7	3.6; 5.8	180
$Ir(CO)_2(p-Toli-acac)$ XOFQOZ01-06	3.30 – 4.13	148.7–150.1	4.7–20.7	180

Упаковку структур $Ir(CO)_2L$ можно рассматривать, как упаковку описанных стопок. В целом наблюдается склонность к псевдогексагональному мотиву. Однако в случаях комплексов с асимметричными лигандами наблюдается отклонение от этого принципа. Так стопки в структуре $Ir(CO)_2(btfac)$ образуют сотовую структуру, а в случае $Ir(CO)_2(ptac)$ упаковка стопок происходит по искаженно-квадратному мотиву.

$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$



$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$



$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$

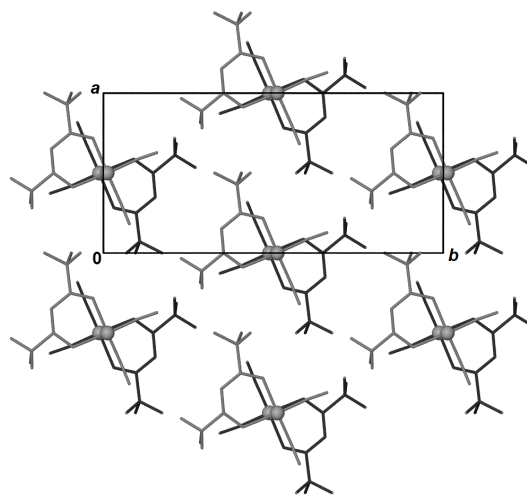
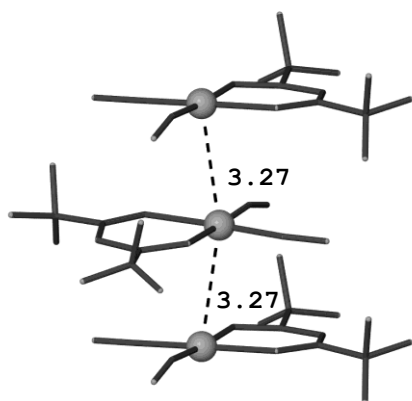


Рис. 67. Организация стопок (слева) и их укладка (справа) в структурах $\text{Ir}(\text{CO})_2L$. ($L = \text{acac}, \text{btfac}, \text{hfac}$)

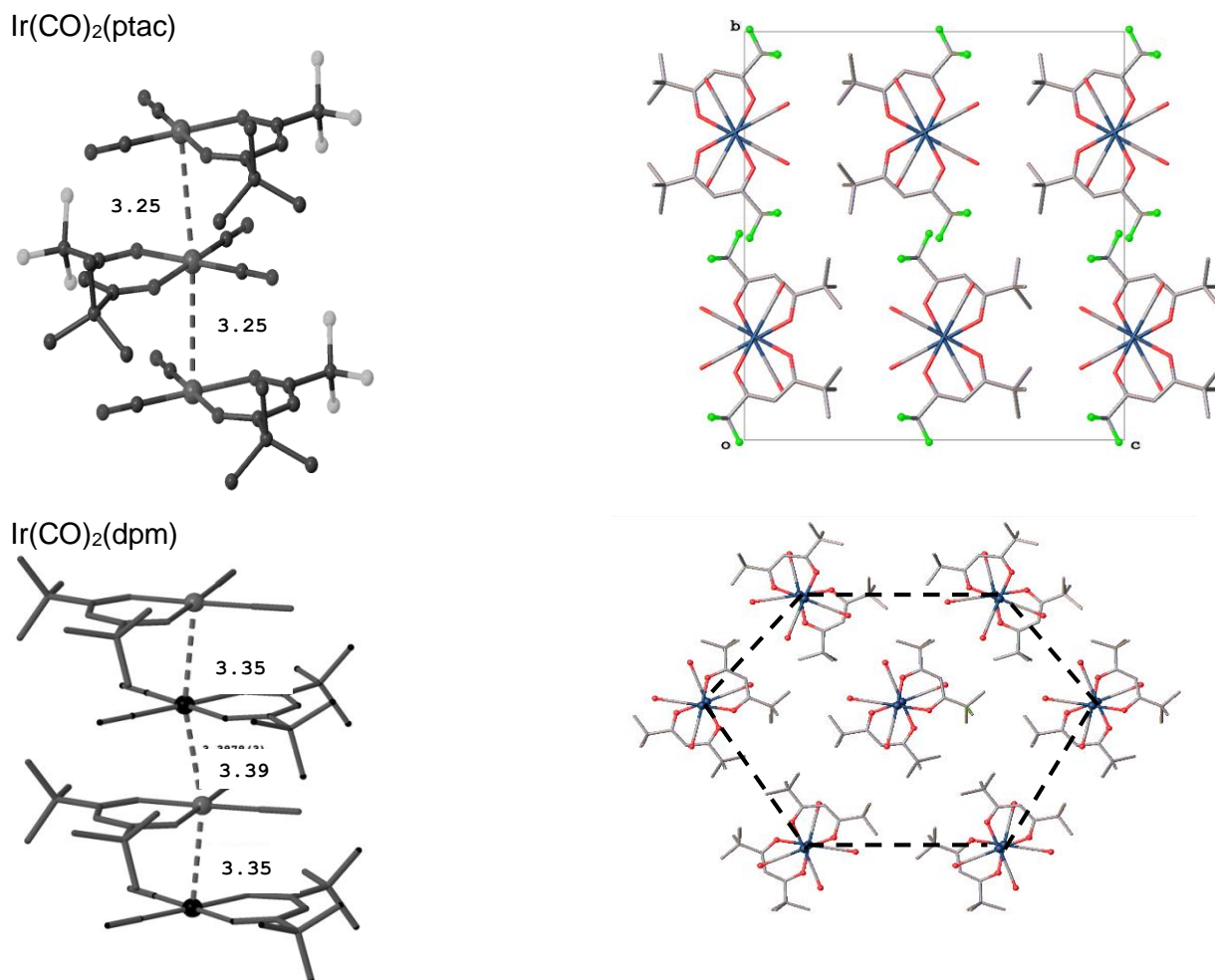


Рис. 68. Организация стопок (слева) и их укладка (справа) в структурах $\text{Ir}(\text{CO})_2L$. ($L = \text{ptac}, \text{dpm}$)

Таким образом, проведенный кристаллохимический анализ комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2L$ показал наличие коротких контактов $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ в достаточно узком интервале 3.21-3.56 Å ($\angle\text{IrIrIr}$ 158.7-173.9°). Образование стопок идет по принципу «голова к хвосту». В других укороченных контактах участвуют атомы O, принадлежащие CO-лигандам: $\text{O}\dots\text{F}$ (2.77 Å) и $\text{O}\dots\text{O}$ (2.90 Å). Наибольший вклад в площадь поверхности ПХ вносят $\text{O}\dots\text{H}$ контакты. На поверхность стопок комплексов выходят контакты $\text{O}\dots\text{H}-\text{C}\gamma$. Подобная ситуация отмечена для большинства новых и известных ранее в литературе структур $\text{Ir}(\text{CO})_2L$. Сводная таблица с характеристиками ПХ и упаковки проанализированных комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ приведена в табл. 43 Приложения.

4.2 Комплексы $\text{Ir}(\text{cod})L$

В литературном обзоре (см. раздел 1.2.2) было отмечено, что в структурах $\text{Ir}(\text{cod})L$ были известны только $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$ [48] и $\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})$ [49]. Параметры элементарных ячеек и пространственные группы изученных нами комплексов были представлены в табл. 25 в Приложении. Основные стереохимические характеристики представлены в табл. 18 и 19.

Основные стереохимические характеристики комплексов Ir(cod)(β -dik)

L Код CSD	Ir–O, Å	Ir–C', Å	\angle OIrO, °	\angle C' IrC', °	λ , °
асас QQQCXV01	2.043(3), 2.045(3)	1.971-1.977	91.59(12)	88.89	0
hfac QOZZAG	2.064(4)– 2.073(4)	1.975-1.987	90.6(2), 90.9(2)	88.50, 88.38	1.1, 1.8
dpm 1452094	2.033(3)	1.966	89.93(9)	88.80	0
btfac 1452091	2.054(2), 2.045(2)	1.970, 1.975	90.78(7)	88.75	0.2
tfac 1452093	2.046(3), 2.057(2)	1.971, 1.975	90.8(1)	88.45	1.6
ptac 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 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

Основные стереохимические характеристики комплексов Ir(cod)(*i*- β -dik)

L Код CSD	Ir–O	Ir–N, Å	\angle OIrN, °	Ir–C', Å	\angle C' IrC', °	λ , °
<i>i</i> -асас 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-асас 1577794	2.028(2)	2.076(2)	91.26(7)	1.984, 2.003	87.61	2.2
Mei-tfac 1577793	2.031(1)	2.087(2)	91.30(6)	1.986, 2.002	87.63	6.9

Координационное окружение атома Ir во всех комплексах –квадратное с трапеци-видным искажением. Оно образовано парой донорных атомов O(N) хелатного лиганда и двумя атомами C' (C'–фиктивные атомы, расположенные на серединах двойных связей cod лиганда, см. раздел 1.2.2). Значения расстояний Ir–O, Ir–N и Ir–C' лежат в интервалах 2.023–2.073, 2.012–2.087 и 1.955–2.003 Å соответственно. Валентные углы в структурах Ir(cod)L близки к 90°, значения \angle OIrO(N) лежат в интервале 89.9–90.8°, а \angle C' IrC' – 87.6–89.0°. Лиганды L имеют незначительные перегибы, значения углов λ лежат в интервале 0–6.1°. Наибольшее значение λ в случае Ir(cod)(Mei-tfac) (6.9°).

Основные характеристики ПХ комплексов Ir(cod)L: объем, площадь, шаровидность и асферичность приведены в табл. 20. Для структур, содержащих две независи-мые молекулы, приведены обе характеристики ПХ.

Анализ приведенных характеристик показывает, что наибольшую шаровидность (G) имеет комплекс $\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-acac})$, а наименьшую – $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$. Значения асферичности лежат в интервале 0.059–0.084, за исключением комплекса $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$, у которого $\Omega = 0.113$.

Т а б л и ц а 20

Характеристики формы поверхностей Хиршфельда и карт $d_{\text{норм}}$ комплексов $\text{Ir}(\text{cod})L$

Формула	$V_{\text{H}}, \text{Å}^3$ $S_{\text{H}}, \text{Å}^2$	G Ω	$K_{\text{упак}} \%$	Контакты Расстояния, Å
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpm})$	478.51 381.38	0.78 0.059	59.8	–
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$	397.63 355.18	0.74 0.113	69.9	C...C - 3.21 (×2) Ir...H-C - 3.66 (×2) Ir...H-C - 3.60 (×2)
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$	331.47 296.18	0.78 0.084	65.9	F...H-C - 3.35 (×2)
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})$	405.21 345.99	0.77 0.075	65.6	Ir...H-C - 3.94 (×2) Ir...H-C - 3.75 (×2) C...H-C - 3.60 (×2)
	407.84 344.22	0.77 0.076		
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis1})$	471.29 393.08	0.75 0.062	62.6	Ir...H-C - 3.77 (×4) Ir...H-C - 3.81 (×2)
	475.93 392.27	0.75 0.064		
$\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})$	307.55 277.29	0.80 0.078	68.3	Ir...H-C - 3.76 (×2) Ir...H-C - 3.74 (×2) C-H...H-C - 3.85 (×2) O...H-N - 3.19 (×2)
	305.41 278.06	0.79 0.076		
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-acac})$	319.71 283.07	0.80 0.070	68.7	Ir...H-C - 4.01 (×2)
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})$	342.80 302.75	0.78 0.075	68.5	F...H-C - 3.16 (×2)
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$	310.11 278.96	0.79 0.087	64.0	–
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})$	357.37 317.14	0.78 0.059	65.8	F...F - 2.52 F...H-C - 3.39 Ir...H-C - 3.89

В структурах $\text{Ir}(\text{cod})L$ наиболее часто встречаются контакты Ir...H-C (3.60–4.01 Å). Однако, анализ межмолекулярных взаимодействий показал отсутствие каких-либо укороченных контактов в структуре $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$. В структуре $\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpm})$ были обнаружены только незначительно укороченные контакты ($-0.1 < d_{\text{норм}} < 0$) между атомами H, принадлежащими трет-бутильным группам (рис. 69). Кроме этого, обнаружен достаточно короткий контакт O...H-N (3.19 Å) в структуре $\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})$.

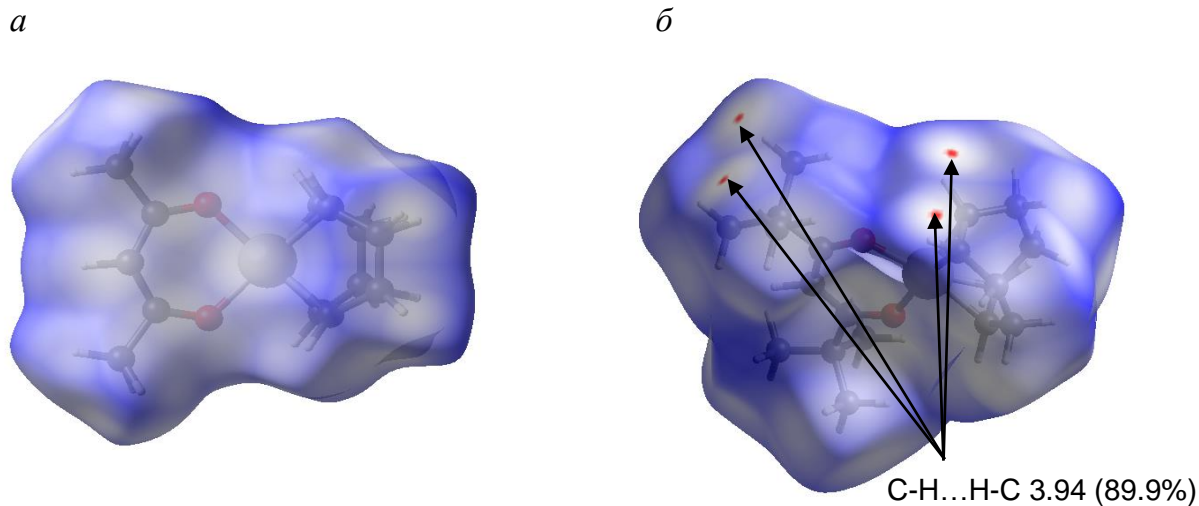


Рис. 69. ПХ молекул Ir(cod)(acac) (а) и Ir(cod)(dpm) (б).
(В скобках показан вклад типов контактов в ПХ)

Ir(cod)(acac). Молекулы в структуре образуют стопки (рис. 70) вдоль оси Y . Расстояние Ir...Ir 6.04 Å, $\angle\text{IrIrIr}$ 71.64°, расстояние между центрами хелатных циклов 3.69 Å. Молекулы в стопке расположены по принципу «голова к хвосту», угол разворота 180°. Стопки упакованы по искаженному квадратному мотиву, но молекулы в каждом слое располагаются по гексагональному мотиву.

Ir(cod)(dpm). Как и в предыдущем случае, молекулы образуют стопки (рис. 70). Расстояние Ir...Ir 5.32 Å, $\angle\text{IrIrIr}$ 153.83°, расстояние между центрами хелатных циклов 7.25 Å. Молекулы в стопке ориентированы «голова к хвосту» и упакованы по искаженному гексагональному мотиву. В структуре были обнаружены две полости объемом 11.5 Å³ между ^tBu-группами соседних молекул на одну молекулу комплекса. Наличие полостей приводит к тому, что значение $K_{\text{упак}} = 59.8\%$, что заметно меньше, чем в других структурах Ir(cod)L.

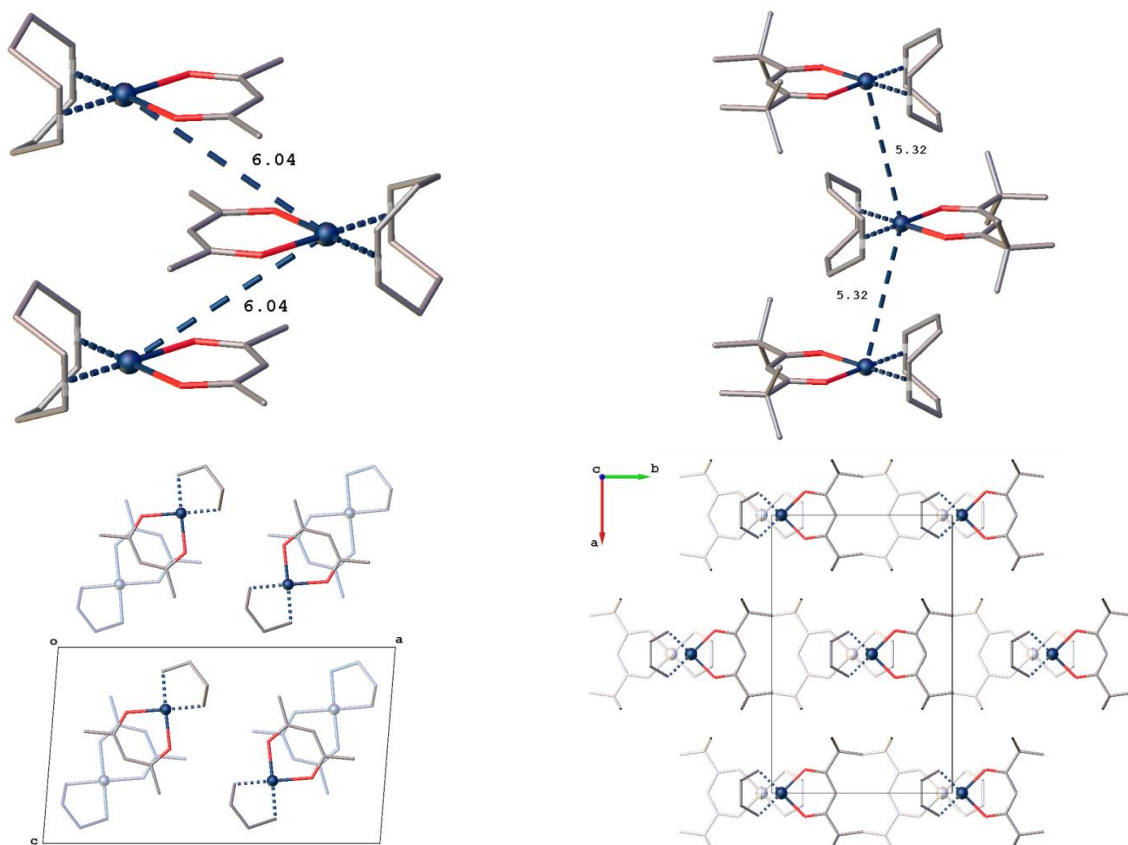


Рис. 70. Упаковка структур Ir(cod)(acac) (слева) и Ir(cod)(dpm) (справа). Показано строение стопок (сверху) и их укладка (снизу). (Нижние слои показаны серым цветом)

Ir(cod)(btfac). Соседние молекулы в структуре объединяются в димеры посредством стекинга фенильного кольца β -дикетонатного лиганда и хелатного цикла (рис. 71). Расстояние между центрами таких колец составляет 3.615 Å, расстояния от атомов хелатного цикла до плоскости фенильного кольца находятся в диапазоне от 2.840 Å для Ir1 до 3.467 Å для C2, а сдвиг центра фенильного кольца относительно центра хелатного цикла 1.076 Å. Стекинг-взаимодействие является не очень сильным, так как плоскости взаимодействующих колец находятся под углом 12.6°. С другой стороны хелатного цикла расположена двойная связь C11=C12 циклооктадиенового лиганда следующей молекулы. Эта связь практически параллельна плоскости хелатного цикла (угол между двойной связью и плоскостью равен 0.57°). Кроме того, при этом возникает укороченный контакт Ir...H-C (3.66 Å). Атомы F укороченных контактов не образуют. Расстояния от C'1 до каждого из атомов хелатного цикла находятся в диапазоне от 3.517 Å (C'1...O2) до 4.134 Å (C'1...C2). Расстояние Ir1...H-C равно 3.60 Å, что меньше суммы ВдВ-радиусов (4.0 Å). При образовании димера показатели G/Ω меняются с 0.74/0.113 на 0.73/0.185. Повышенное значение асферичности димера приводит к тому, что димеры укладываются не по гексагональному, а по паркетному мотиву. На рис. 71г показана паркетная укладка димеров в проекции на плоскость bc .

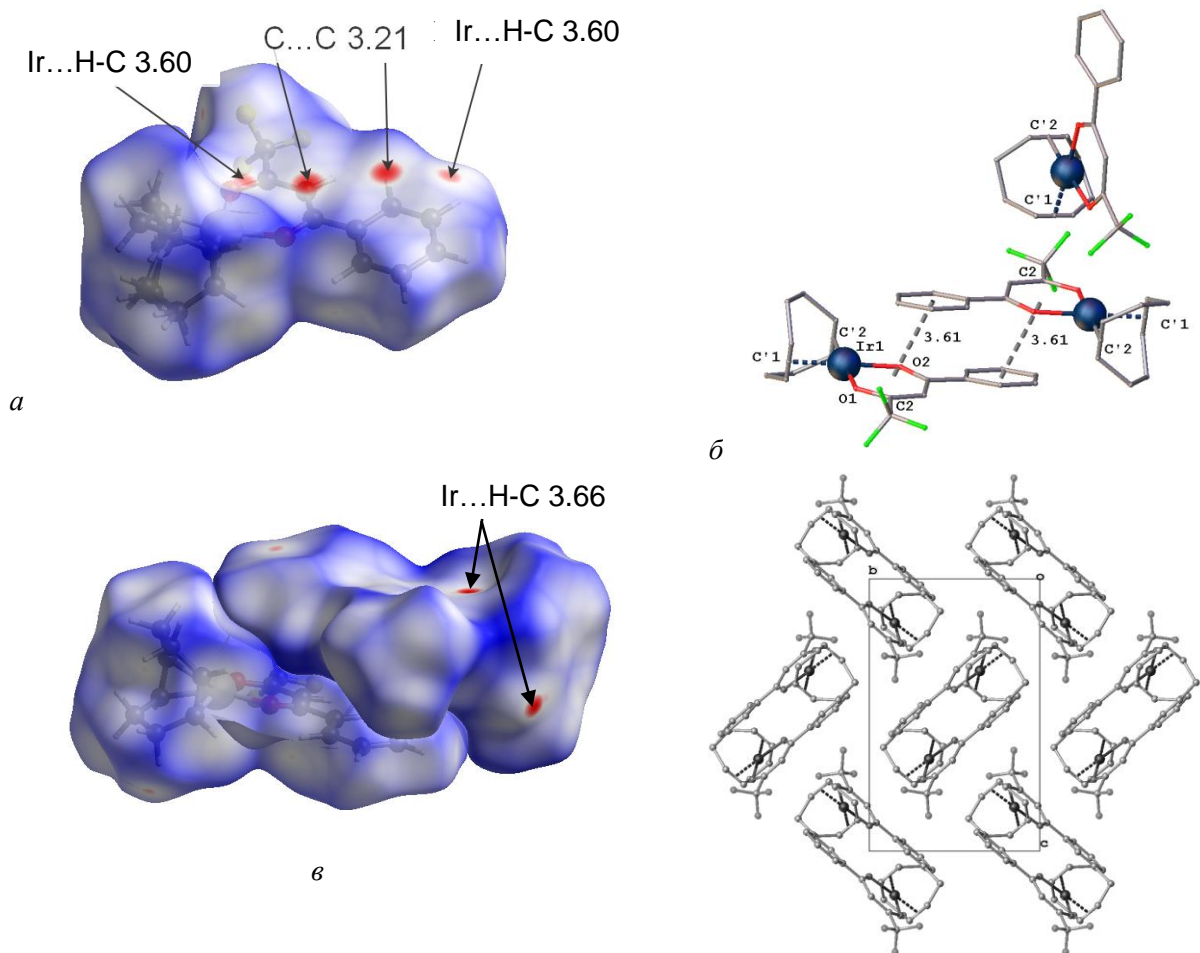


Рис. 71. Фрагменты структуры Ir(cod)(btfac): ПХ молекулы (показаны контакты с $d_{norm} < -0.1$) (а); взаимодействие соседних молекул посредством стекинга фенильного кольца и хелатного цикла (б); ПХ димера (в); проекция структуры на плоскость bc (г). (Атомы водорода не показаны)

Ir(cod)(tfac). При анализе ПХ были обнаружены два контакта F...H-C (3.35 Å, 33.6%), связывающие молекулы в «димеры» (рис. 72а). На поверхности «димеров» укороченные контакты не обнаруживаются. Расстояние Ir...Ir в «димере» составляет 6.03 Å, расстояние между атомами Ir в соседних «димерах» составляет 6.20 Å, а $\angle IrIrIr$ 71.84°. «Димеры» в свою очередь образуют стопки, уложенные вдоль оси X. Расстояния между центрами хелатных циклов в стопке составляют 3.5 и 3.6 Å (рис. 72б). Плоскости хелатных циклов параллельны друг другу, а углы разворота молекул 180° (голова-хвост).

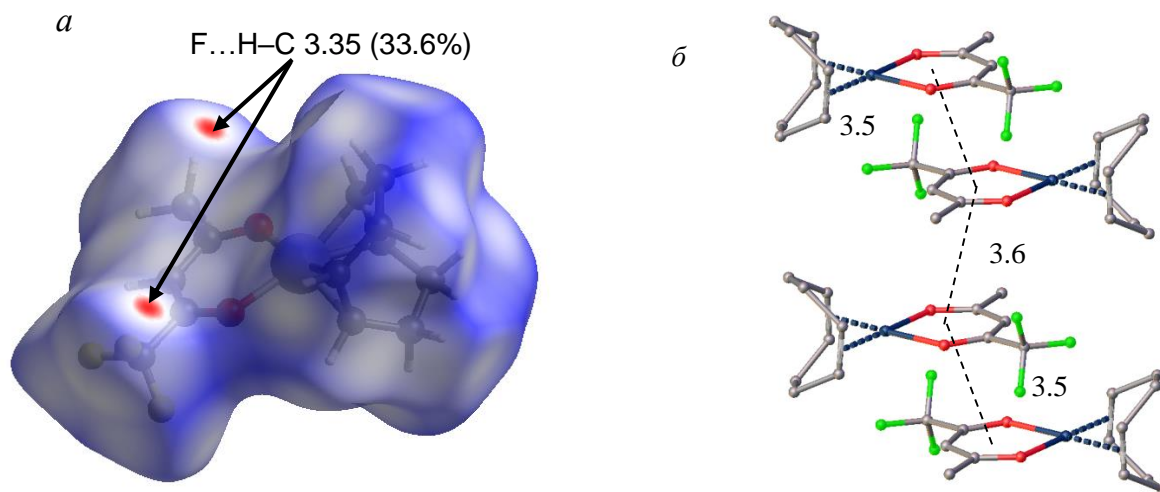


Рис. 72. Фрагменты структуры $\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$: ПФХ молекулы (показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$) (а); упаковка стопок (атомы водорода не показаны) (б)

$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})$. Карта $d_{\text{норм}}$ показана на рис. 73а. При анализе ПФХ были обнаружены только два укороченных контакта $\text{F}\dots\text{H}-\text{C}$ (3.16 Å, 33.3%), связывающие молекулы в «димеры». На поверхности «димеров» укороченные контакты не обнаруживаются. Расстояние $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ в «димере» составляет 6.16 Å. «Димеры» в свою очередь образуют стопки, уложенные вдоль оси Y . Расстояние между атомами Ir в соседних «димерах» в стопке составляет 6.24 Å, а $\angle\text{IrIrIr}$ 91.04°. Плоскости хелатных циклов параллельны друг другу (рис. 73б). Расстояния между хелатными циклами в стопке составляют 4.10 и 5.43 Å. Угол разворота молекул составляет 180°.

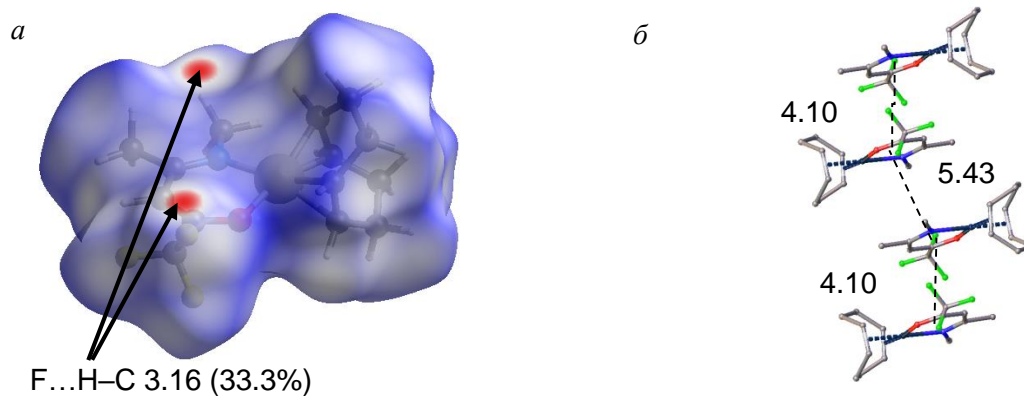


Рис. 73. Фрагменты структуры $\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})$: ПФХ молекулы (показаны контакты с $d_{\text{norm}} < -0.1$) (а); стопка молекул в направлении оси y (б) (атомы водорода не показаны)

Стопки в структурах **$\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$** и **$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})$** упакованы по квадратному мотиву (рис. 74).

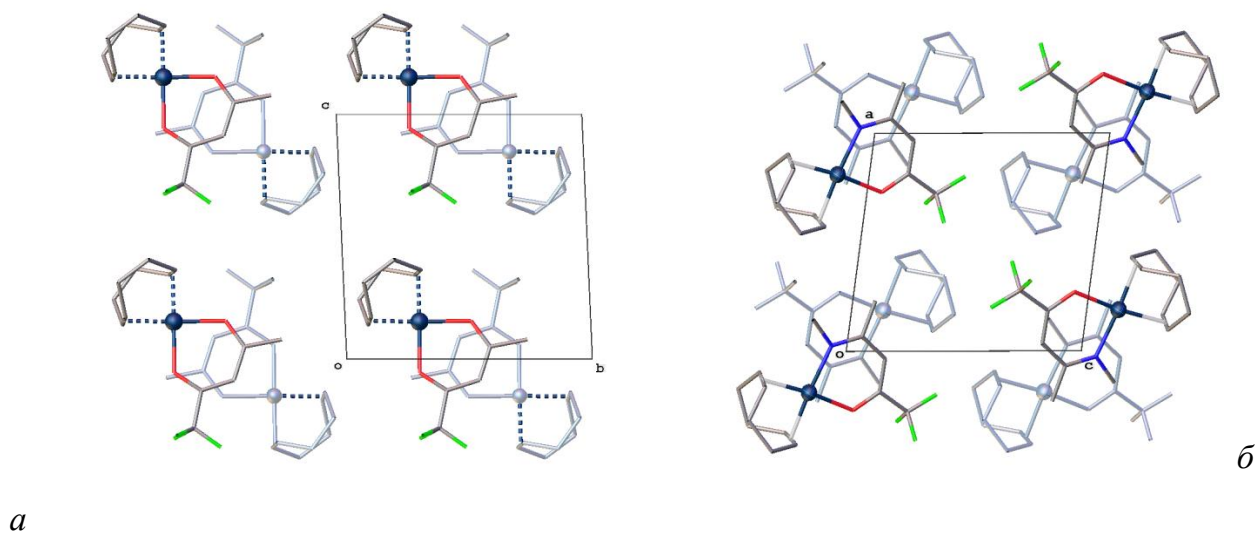


Рис. 74. Упаковка стопок в структурах Ir(cod)(tfac) (а) и Ir(cod)(Mei-tfac) (б)

Ir(cod)(hfac). Карты $d_{\text{норм}}$ для двух независимых молекул показаны на рис. 75. При анализе ПХ найдены укороченные контакты F...F (2.52 и 2.78 Å) и Ir...H-C (3.89 Å). Молекулы в структуре образуют гофрированные псевдогексагональные слои («сотовая» укладка). Найденные укороченные контакты лежат внутри слоя. В таком слое расстояния Ir...Ir лежат в диапазоне 5.52–6.53 Å.

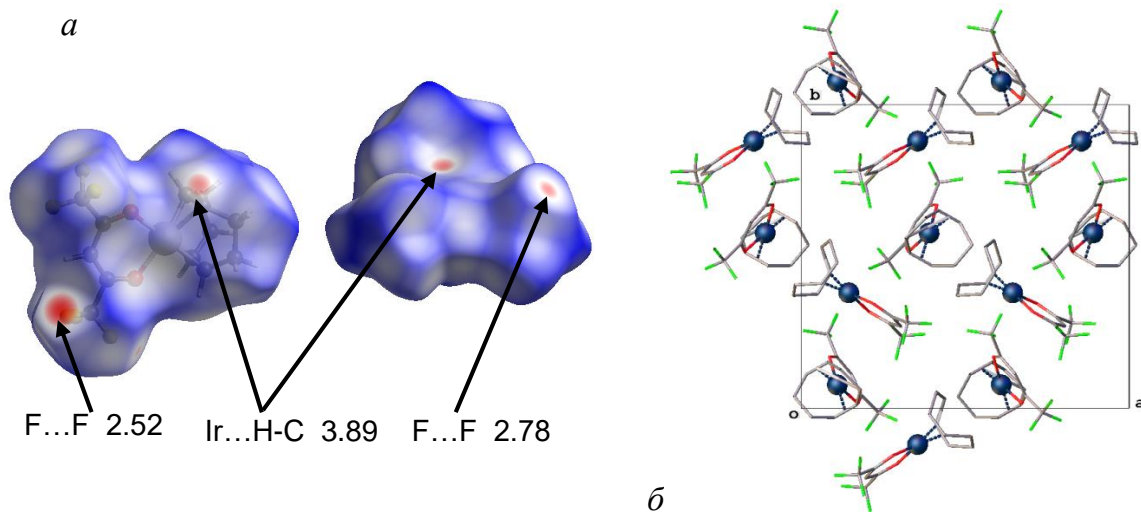


Рис. 75. Карта $d_{\text{норм}}$ для двух молекул Ir(cod)(hfac) (а) и проекция слоя на плоскость (001) (б)

Ir(cod)(i-acac). Карты $d_{\text{норм}}$ для двух независимых молекул показаны на рис. 76а. Обнаружены укороченные контакты Ir...H-C (3.74 и 3.76 Å). Если рассматривать структуру как слоистую в направлении [010] (рис. 76б), то эти контакты оказываются внутри слоев. Молекулы в каждом слое расположены по паркетному мотиву. В каждом слое содержатся обе кристаллографически независимые молекулы, причем плоскость хелатного цикла одной из них всегда перпендикулярна плоскости слоя. Между слоями реализуются отмеченные ранее межмолекулярные контакты O...H-N (3.19 Å).

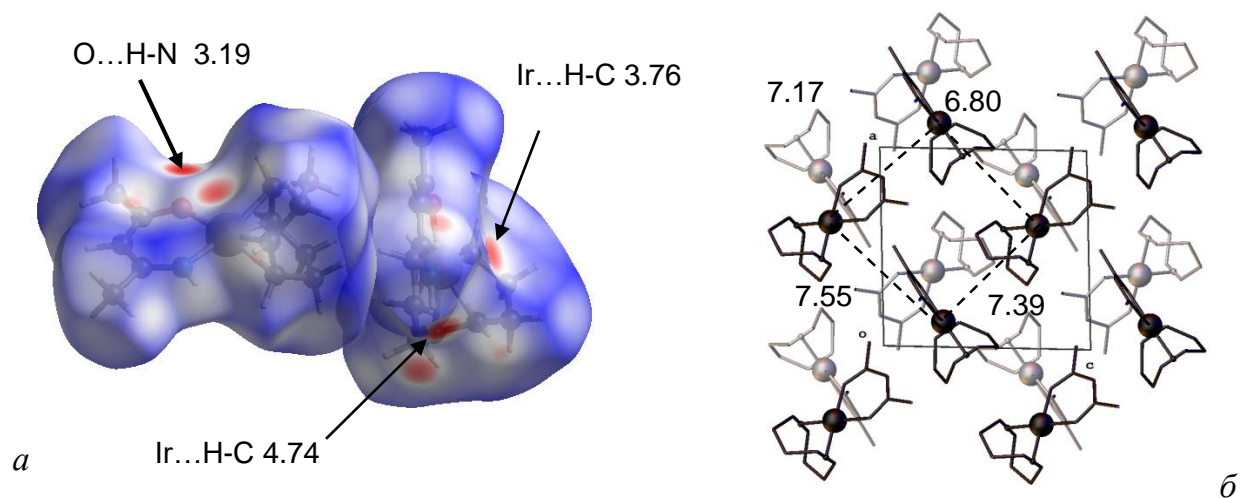


Рис. 76. Фрагменты структуры Ir(cod)(i-asac): ПХ для двух молекул (показаны контакты с $d_{\text{норм}} < -0.1$) (а); проекция упаковки на плоскость ас (б) (серым цветом показан нижний слой, атомы водорода не показаны)

Ir(cod)(ptac). Карты $d_{\text{норм}}$ для двух независимых молекул показаны на рис. 77а. При анализе ПХ обнаружены укороченные контакты С...Н-С (2.55 Å) и два контакта Ir...Н (2.87 и 2.70 Å). Упаковка структуры образована слоями, в которых молекулы уложены по искаженному гексагональному мотиву (рис. 77б). Все найденные укороченные контакты находятся внутри слоев.

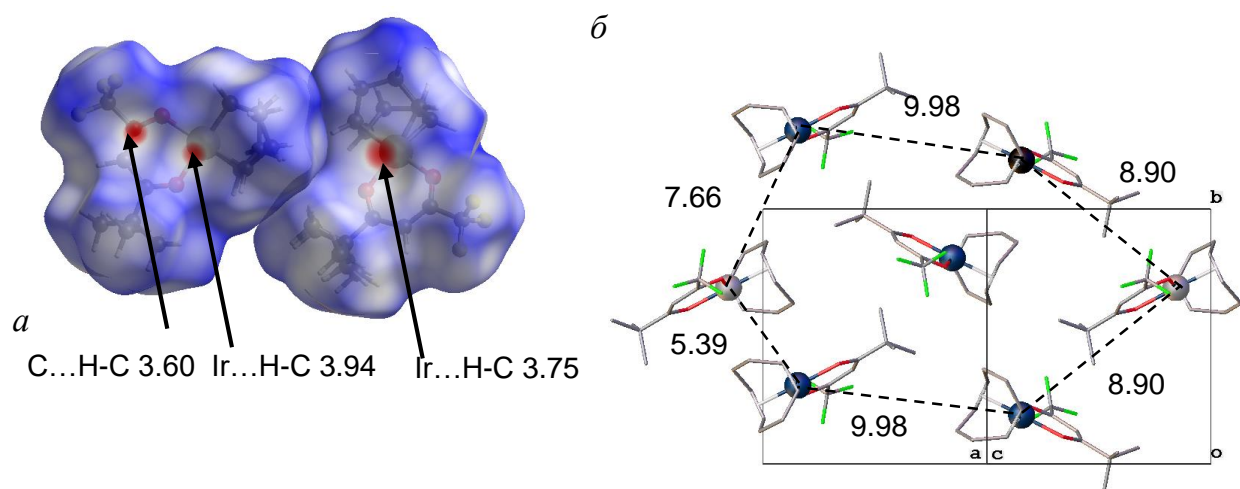
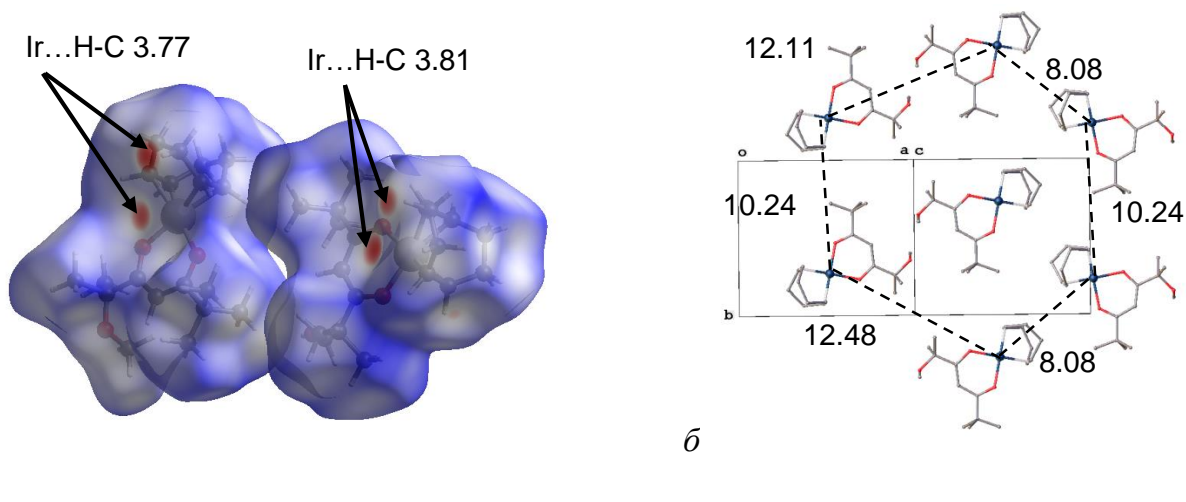


Рис. 77. Фрагменты структуры Ir(cod)(ptac): ПХ для двух молекул (показаны контакты с $d_{\text{норм}} < -0.1$) (а); проекция упаковки комплексов в направлении [10 1] (б) (атомы водорода не показаны)

Ir(cod)(zis1). Карты $d_{\text{норм}}$ для двух независимых молекул показаны на рис. 78а. При анализе ПХ для каждой из независимых молекул была обнаружена пара укороченных контактов Ir...Н-С (3.77 и 3.81 Å). Упаковка молекул образована слоями, молекулы в которых уложены по искаженному гексагональному мотиву, все найденные укороченные контакты находятся между слоями (рис. 78б).

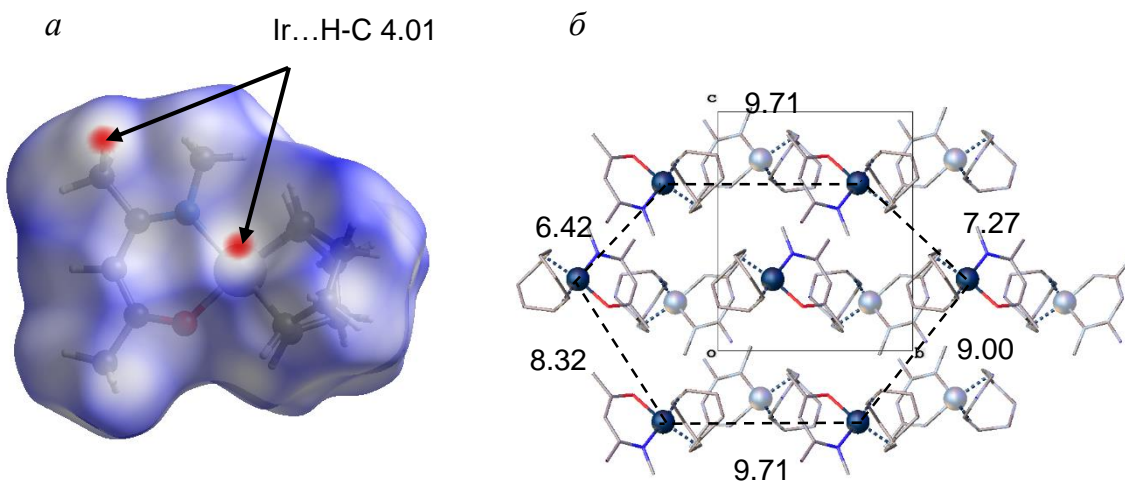


a

б

Рис. 78. Фрагменты структуры Ir(cod)(zis1): ПХ для двух молекул (показаны контакты с $d_{норм} < -0.1$) (а); проекция слоя на плоскость (1 0 -1) (б) (атомы водорода не показаны)

Ir(cod)(Mei-acac). Карта $d_{норм}$ для молекулы показана на рис. 79а. При анализе ПХ была обнаружена пара контактов Ir...H-C (4.01 Å), связывающие молекулы в «димеры». Упаковка молекул в структуре образована слоями, расположенными перпендикулярно оси x . Молекулы в слое упакованы по искаженно-гексагональному закону (рис. 79б). Обнаруженные укороченные контакты находятся внутри слоев.



a

Ir...H-C 4.01

б

Рис. 79. Фрагменты структуры Ir(cod)(Mei-acac): ПХ молекулы (показаны контакты с $d_{норм} < -0.1$) (а); проекция упаковки комплексов (б) (серым цветом показан нижний слой, атомы водорода не показаны)

Таким образом, для структур Ir(cod)L характерно образование стопок по принципу «голова к хвосту», но со значительным смещением и, в отличие от структур Ir(CO)₂L, металлофильные контакты Ir...Ir не образуются. В структуре Ir(cod)(dpm) обнаружены полости объемом 11.5 Å³. В ряде случаев - Ir(cod)(tfac), Ir(cod)(Mei-tfac) и Ir(cod)(btfac) - комплексы объединяются в псевдодимеры. Такое объединение приводит к превращению коротких межмолекулярных контактов во внутренние.

Замена СО лигандов на cod приводит к тому, что асферичность комплексов немного понижается ($\Omega=0.081-0.188$ для $\text{Ir}(\text{CO})_2L$ и $\Omega=0.059-0.113$ для $\text{Ir}(\text{cod})L$), но координационное окружение остается плоско-квадратным. Хелатные циклы почти не искажены, угол перегиба хелатного цикла не превышает 6.9° . Кроме того, взаимодействие $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ между соседними молекулами становится невозможным вследствие объемности cod-лиганда. Упаковка в структурах $\text{Ir}(\text{cod})L$ является более сложной по сравнению со структурами $\text{Ir}(\text{CO})_2L$ и основана на таких межмолекулярных взаимодействиях как слабые водородные связи.

Плотность упаковки комплексов $\text{Ir}(\text{cod})L$ уменьшается в ряду $L = \text{dpm} \ll \text{ptac} \approx \text{tfac} < \text{hfac} < \text{btfac} < \text{асас}$ (табл. 20). Таким образом, введение двух объемных tBu-заместителей в β -дикетонатный лиганд ($L = \text{dpm}$) приводит к разрыхлению кристаллической структуры: коэффициент упаковки минимален (59.8%), присутствуют полости объемом $\sim 11.5 \text{ \AA}^3$. При этом кратчайшее расстояние $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ в данной структуре не является максимальным среди ряда $\text{Ir}(\text{cod})L$, что, по-видимому, связано с присутствием специфических невалентных взаимодействий в кристаллической решетке.

Анализ межмолекулярных контактов выявил наличие в структурах комплексов $\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis1})$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-асас})$, $\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-асас})$ и $\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})$ агостических взаимодействий $\text{Ir}\dots\text{N}$ с длиной контакта, меньшей суммы ВдВ-радиусов элементов (3.2 \AA). Подобные контакты длиной 3.020 \AA описаны ранее для структуры $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{асас})]$ [83].

Необходимо отметить, что структуры $\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$ и $\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})$, характеризующиеся отсутствием $\text{Ir}\dots\text{N}$ контактов, отличаются также максимальными величинами кратчайших расстояний $\text{Ir}\dots\text{Ir}$: 6.301 и 5.982 \AA , соответственно. Необходимо отметить, что в структурах $\text{Ir}(\text{cod})L$ ($L=\text{асас}, \text{dpm}, \text{tfac}, \text{Mei-tfac}$) без таких контактов наблюдается укладка молекул в стопки по типу «голова к хвосту», но ни в одной структуре с укороченными контактами $\text{Ir}\dots\text{N}$ стопки не образуются. Таким образом, с учетом относительно большего размера заместителей в β -дикетонатных лигандах остальных комплексов можно предположить, что контакты $\text{Ir}\dots\text{N}$ существенно влияют на кристаллическую упаковку. Сводная таблица с характеристиками ПХ и упаковки проанализированных комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ приведена в табл. 43 Приложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На протяжении долгого времени β -дикетонатные координационные соединения металлов привлекают внимание исследователей необычными химическими свойствами, в том числе стабильностью и высокой летучестью. 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. 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 их геометрические характеристики, но мало внимания уделяли анализу межмолекулярных контактов и упаковке кристаллических структур, поэтому представлялась актуальной задача систематического кристаллохимического анализа таких фаз.

Данная работа посвящена кристаллохимическому анализу новых и известных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными (β -кетоиминат-ионами, β -дииминат-ионами и др.). Проведен анализ основных геометрических характеристик новых β -дикетонатных комплексов Co(II) и Ir(I), построены поверхности Хирш-фельда и определены характеристики шаровидности и асферичности, проанализированы особенности упаковки молекул в кристаллической структуре для новых и известных молекулярных комплексов Co(II), Co(III) и Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными.

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

Перспективы дальнейшей работы обусловлены областью практического применения β -дикетонатных комплексов в качестве MOCVD-прекурсоров и поиску закономерностей «состав-структура-свойства». Для этого требуется проведение, как теоретических квантовохимических расчетов, так и экспериментальных (изучение рядов комплексов с разными металлами, *in situ* РСТА вплоть до температур начала сублимации) исследований.

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 ($\text{Co}(\text{diam})(\beta\text{-dik})_2$), 4 комплекса Co(II) с β -кетоиминат-ионами ($\text{Co}(i\text{-}\beta\text{-dik})_2$), 1 комплекс Co(II) с β -дииминат-ионом ($\text{Co}(ii\text{-}\beta\text{-dik})_2$), 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 $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$ и $\text{Co}(\text{diam})(\beta\text{-dik})_2$. В последних значения длин связей Co–O увеличены до 2.04–2.11 Å, а $\angle\text{OCoO}$ уменьшены до 85.7–88.6° (для $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$ Co–O 1.86–1.94 Å, $\angle\text{OCoO}$ 91.9–98.7°). Максимальный угол перегиба $\lambda = 26.1^\circ$ отмечен в комплексе $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$. 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, $\angle\text{OCoO}$ и λ соответствуют наблюдаемым в $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$. В комплексах $\text{Co}(i\text{-}\beta\text{-dik})_2$: Co–N 1.95–2.00 Å, $\angle\text{OCoN}$ 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 ($\text{Co}(\text{pda})(\text{dpm})_2$, $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ и $\text{Co}(\text{dmeda})(\text{thtf})_2$). Высокий показатель асферичности комплекса $\text{Co}(\text{Ar}3i\text{-ba})_2$ ($\Omega=0.164$) приводит к особому типу упаковки структуры в виде двойных слоев.
5. Показано, что в четырех комплексах $\text{Ir}(\text{CO})_2(\beta\text{-dik})$ значения валентных углов $\angle\text{OIrO}$ 88.7–89.4° заметно меньше, чем, в комплексах $\text{Ir}(\beta\text{-dik})_3$ – 93.6–95.9°. При этом, интервал значений Ir–O 2.02–2.07 Å соответствует верхней границе характеристик $\text{Ir}(\beta\text{-dik})_3$. 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, $\angle \text{C} \text{Ir} \text{C}$ 86.5–90.2°, $\Psi < 1^\circ$. 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». Расчет ПХ стопок комплексов выявил контакты O...H–C γ . Отмечено стремление к искаженно-гексагональной упаковке стопок в структурах изученных комплексов.

б. Анализ строения 10 комплексов Ir(cod)L показал, что координационный полиэдр представляет собой квадрат: Ir–O 2.023–2.073, Ir–N 2.012–2.087 и Ir–C' 1.955–2.003 Å, $\angle \text{O} \text{Ir} \text{O}(\text{N})$ 89.9–90.8°, $\angle \text{C}' \text{Ir} \text{C}'$ 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов под ред. Спицина В.И. М. Наука., 1982. –100 с.
2. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. Стереохимия β -дикетонатов металлов // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М. ВИНТИ., 1982. Т. 16. С. 117-123.
3. Школьникова 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.
4. Groom C. R.; Allen F. H. // The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. – V. 53. – P. 662–671.
5. Padmanabhan V.M. The crystal structure of cobaltic acetylacetonate $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ // *Proc. Ind. Acad. Sci.* 1958. – A47. – P. 329-334
6. Школьникова Л.М. γ -Модификация ацетилацетоната алюминия // *Кристаллография*. 1959. – Т. 4. – С. 419-420.
7. Школьникова Л.М., Шугам Е.А. Кристаллическая структура ацетилацетоната трехвалентного кобальта // *Журн. структ. химии*. – 1961. – Т. 2. – С. 72–73
8. Von Dreele R.B., Fay R.C. X-Ray Determination of the Absolute Configuration of Metal Complexes in Quasiracemic Crystals. $\Lambda(-)_{546}$ -Cobalt(III) Acetylacetonate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93. – P. 4936-4938.
9. Hon P.K., Pfluger C.E. The crystal and molecular structure of tris (acetylacetonato)-aluminum(III) and -cobalt(III) // *J. Coord. Chem.* – 1973. – V. 3. – P. 67-76.
10. Kruger G.J., Reynhardt E.C. New investigation of the structure of trisacetylacetonato-cobalt(III) // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* – 1974. – V. 30. – P. 822-824.
11. Von Chrzanowski L.S., Lutz M., Spek A.L. α -Tris(2,4-pentanedionato- $k^2\text{O},\text{O}'$)-cobalt(III) at 240, 210, 180, 150 and 110 K // *Acta Cryst.* – 2007. – V. 63C. – P. m283-m288.
12. Yuan.W. // *CSD Communication № COACAC11* – 2015.
13. Parsons S., Manoli M., Brechin E. // *CSD Communication № COACAC12* – 2015.
14. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. Fifth edition. Oxford university Press., 1984. –1382с.

15. Байдина И.А., Стабников П.А, Алексеев В.И., Игуменов И.К., Борисов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура *транс*-(дипивалоилметаната)железа(III) $\text{Fe}(\text{Bu}^t\text{COCHCOBu}^t)_3$ // Журн. структ. химии. – 1986. – Т. 27. №3. – С. 102-103.
16. Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A., Dietzel P.D.C. Syntheses, Structures, and Polymorphism of β -Diketonato Complexes – $\text{Co}(\text{dpm})_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. –2008. – V. 634. – P. 247-254.
17. Vogelson C.T., Edwards C.L., Kobylivker A.N. *et al.* Molecular structures of $\text{M}(\text{tfac})_3$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Co}$) and $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{fod})_2$: Examples of unusual supramolecular architecture // J. Chem. Cryst. – 1998. – V. 28. – P. 815-824.
18. Sato H., Uno H., Nakano H. Identification of geometrical isomers using vibrational circular dichroism spectroscopy: a series of mixed-ligand complexes of diamagnetic $\text{Co}(\text{III})$ ions// Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – P. 1332-1337.
19. Kaitner B., Mestrovic E. Crystal and molecular structure of tris(1,3-diphenylpropane-1,3-dionato)cobalt(III) // Z. Kristallogr. – 1994. – B. 209. – P. 818-822.
20. Kaitner B., Mestrovic E. A monoclinic polymorph of tris(1,3-diphenylpropane-1,3-dionato)-cobalt(III) // Z. Kristallogr. – 1995. – B. 210. – P. 952–955.
21. Cummins D., McKenzie E.D., Milburn H. Steric strain in cobalt(III) compounds. Crystal and molecular structure of di-benzoylmethanato- O, O' -[NN' -*o*-phenylene -bis(salicylideneiminato)]-cobalt(III) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1976 P. 130-135.
22. Renyuan L., van Rooyen P.H., Conradie J. Geometrical isomers of Tris(β -diketonato)metal(III) complexes for $\text{M} = \text{Cr}$ or Co : synthesis, X-ray structures and DFT study // Inorg. Chim. Acta. – 2016. – V. 447. – P. 59–65.
23. Cotton F.A., Elder R.C. Crystal Structure of Tetrameric Cobalt(II) Acetylacetonate // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4 – P. 1145–1151.
24. Burgess J., Fawcett J., Russell D.R., Gilani S.R. Monomeric bis(2,4-pentanedionato)-cobalt(II) // Acta Cryst. – 2000. – V. C56. – P. 649–650.
25. Vreshch V., Yang J., Zhang H., Filatov A., Dikarev E. Monomeric Square-Planar Cobalt(II) Acetylacetonate: Mystery or Mistake? // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – P. 8430–8434.
26. Cotton F.A., Wood J.S. The Crystal and Molecular Structure of Bis(dipivaloylmethanido)zinc(II) // Inorg. Chem. – 1964. – P. 245–251.
27. Wang L.C., Jang H.Y., Roh Y., Lynch V., Schultz A., Wang X., Krische M. Diastereoselective Cycloreductions and Cycloadditions Catalyzed by $\text{Co}(\text{dpm})_2$ -Silane

- (dpm=2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionate): Mechanism and Partitioning of Hydro-metallative versus Anion Radical Pathways // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 9448–9453.
28. Cotton F.A., Liu C.Y., Murillo C.A., Xiaoping Wang Trapping Tetramethoxyzincate and -cobaltate(II) between Mo_2^{4+} Units // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 4619–4623.
29. Levitin I., Tsikalova M., Sazikova N. et al. Alkylcobalt chelates with Schiff bases derived from a β -diketone bearing both alkyl and aryl groups // *Inorg. Chim. Acta.* –1998. – V. 270. – P. 169–176.
30. Marsh R.E. Space group Cc: an update // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* – 2004. – V. 60. – P. 252–253.
31. Clemente D.A. A study of the 8466 structures reported in *Inorganica Chimica Acta*: 52 space group changes and their chemical consequences // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – P. 1725–1748.
32. Pasko S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Vaissermann J. Synthesis and molecular structures of cobalt(II) β -diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films // *Polyhedron.* – 2004. – V. 23. – P. 735–741.
33. Colborn R.E., Garbaskas M.F., Hejna C.I. Synthesis and Characterization of New Adducts of Cobalt Bis(2,4-pentanedionate). Molecular Structure of a Cis Complex: Cobalt Bis(2,4-pentanedionate) N,N,N',N' -Tetraethyl-1,2-diaminoethane // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 3661-3363.
34. Marsh R.E. The perils of Cc revisited // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* – 1997. – V. 53. – P. 317-322.
35. Bandoli G., Barreca D., Gasparotto A. et al. A Cobalt(II) Hexafluoroacetylacetonate Ethylenediamine Complex as a CVD Molecular Source of Cobalt Oxide Nanostructures // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 82–89.
36. Tzavellas L.C., Tsiamis C., Kavounis C.A., Cardin C.J. Configurational preferences of two 1,2-diamine adducts of bis(1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)cobalt(II) // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – V. 262. – P. 53–59.
37. Rheingold A.L., Allen M.B. // *CSD Communication. № NACPEM.* – 1996.
38. Robson K.C.D., Phillips C.D., Patrick B.O., McNeil W.S. Synthesis and characterisation of bis(b-ketoaminato) complexes of cobalt(II) // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 2573–2578.
39. Robinson W.T., Rodley G.A. // *CSD Communication. № EBAICO.* – 1972.

40. Haider S.Z., Hashem A., Malik K.M.A., Hursthouse M.B. // CSD Communication. № EBAICO01. – 1980.
41. Pulkkinen J.T., Laatikainen R., Ahlgren M.J. et al. Conformational flexibility and role of aromatic–aromatic interactions in the crystal packing of the coordination compounds of some novel quadridentate Schiff bases // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 2000. – P. 777-784.
42. Hunter C.A., Sanders J.K.M. The nature of π - π interactions // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. № 14. – P. 5525-5534.
43. Zhang L., Huang S., Liu D. Synthesis and Structure of β -diketiminatocobalt Complexes // Shanxi Daxue Xuebao, Ziran Kex. (Chin.) (J. Shanxi Univ., Nat. Sci.). – 2003. – V. 26. – P. 324-326
44. Yuan S., Bai S., Tong H. β -Diketiminato 3d-metal compounds: Synthesis, characterization and catalytic behavior towards ethylene // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 370. – P. 215-223.
45. Marshak M.P., Chambers M.B., Nocera D.G. Cobalt in a Bis- β -diketiminato Environment // Inorg. Chem. 2012. – V. 51. – P. 11190-11197.
46. Ulku D., Oldham G.C., Morrow J.C. // CSD Communication. № ACRHCO. – 1968.
47. Huang H. Octahedral perfluoroalkyl complexes of Ir(III) formed by oxidative addition of perfluoroalkyl iodides to Ir(acac)(CO)₂ // Can. J. Chem. – 2009. – V. 87. – P. 151–160.
48. Жерикова К.В., Куратьева Н.В., Морозова Н. Б. Кристаллическая структура (ацетилацетонато)(дикарбонил)иридия(I) // Журн. структур. химии. – 2009. –Т. 3. № 3. – С. 595-597.
49. Gussenhoven E.M., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Balch A.L. Interplay of Supramolecular Organization, Metallophilic Interactions, Phase Changes, and Luminescence in Four Polymorphs of IrI(CO)₂(OC(CH₃)CHC(CH₃)N(p-tol)) // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. № 11. – P. 4570-4578.
50. Koda S., Takenaka A., Watanabe T. The Crystal and Molecular Structure of π -cyclo-octenyl- π -cyclo-octa-1,5-dienecobalt, Co(C₈H₁₃)(C₈H₁₂) // J. Chem. Soc. D: Chem. Comm. – 1969. – P. 1293-1294.
51. Otsuka S., Rossi M. Synthesis, Structure, and Properties of π -cyclo-octenyl- π -cyclo-octa-1,5-dienecobalt // J. Chem. Soc. A. – 1968. – P. 2630-2633.
52. Tucker P.A. Acetylacetonato(1,5-cyclooctadiene)iridium(I) // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. – 1981. – V. 37. – P. 1113-1115.

53. Xu C., Baum T. H., Rheingold A. L. New Precursors for Chemical Vapor Deposition of Iridium // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 2329-2331.
54. Сережкин В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б., ШЕВЧЕНКО А.П., ПУШКИН Д.В. НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ: НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ // *Журн. физ. химии.* – 2005. – Т. 79. №6. – С. 1058-1069.
55. Wigner E., Seitz F. On the constitution of metallic sodium // *Phys. Rev.* – 1933. – V. 43. Issue 10. – P. 804-810.
56. Coppens P. Direct evaluation of the charge transfer in the tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) complex at 100°K by numerical integration of X-ray diffraction amplitudes // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – V. 35. Issue 2. – P. 98-100.
57. Coppens P., Guru-Row T.N. X-ray diffraction measurement of net atomic and molecular charges // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* – 1978. – V. 313. Issue. – P. 244-255.
58. Moss G., Coppens P. Space partitioning and the effects of molecular proximity on electrostatic moments of the crystalline formamide molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – V. 75. – P. 298-302.
59. Moss G. // *Electron Distributions and the Chemical Bond*, eds. Coppens P. and Hall M.B., Plenum Press, New York. – 1982. – p. 383.
60. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules - a Quantum Theory* // Oxford Univ. Press, Oxford. – 1990.
61. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* – 1977. – V. 44. Issue 2. – P. 129-138.
62. Spackman M.A., Byrom P.G. A novel definition of a molecule in a crystal // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 267. Issue 3–4. – P. 215-220.
63. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and Exploring Molecular Crystals // *Chem. - A Eur. J.* – 1998. – V. 4. Issue 11. – P. 2136–2141.
64. McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chem. Commun.* – 2007. – Issue 37. – P. 3814-3816.
65. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // *CrystEngComm.* – 2009. – V. 11. Issue 1. – P. 19-32.
66. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1987. – P. S1-S19.

67. Борисов С.В. О катионных подрешетках в структурах неорганических соединений // Журн. структ. химии. – 1986. – Т. 27, № 3. – С. 164–167.
68. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. Москва: Наука. 1971. – 424с.
69. Громилов С.А. // Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгендифрактометрических данных поликристаллов. Автореф. дис. д.ф.–м.н., ИНХ СО РАН: Новосибирск. – 2005. – 34 с.
70. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11).
71. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. – 2008. – V. 64. – P. 112.
72. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339-341.
73. Flack H D. On enantiomorph-polarity estimation // Acta Cryst A. – 1983. – V. 39. – P. 876-881
74. 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. структ. химии. – 2014. – Т. 55. №6. – С. 1132-1139.
75. 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-гексафторопентатонато-4) (дикарбонил)иридия(I) // Журн. структ. химии. – 2015. – Т. 56. № 6. – С. 1267-1269.
76. Vikulova E.S., Ilyin 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, Issue 15. – P. 2281-2290.
77. Караковская К.И., Викулова Е.С., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. Строение и термические свойства (1,1,1-трифтор-4-метилиминопентаноато-2)(циклооктадиен-1,5)иридия(I) // Журн. структ. химии. – 2017. – Т. 58, № 7. – С. 1466-1470.
78. 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. – <http://hirshfeldsurface.net>

79. 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.
80. 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. Issue 6. – P. 491-497.
81. 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.
82. Исакова В.Г. Летучие β -дикетонаты иридия(III) и родия(III) // Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. – 1985. – 205 с.
83. Böttcher H.-C., Graf M., Sünkel K., Mayer P., Krüger, H. [Ir(acac)(η^2 -C₈H₁₄)₂]: A precursor in the synthesis of cyclometalated iridium(III) complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 365, № 1. – P. 103-107.
84. Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K. γ -Halogenated iridium(III) acetylacetonates // Polyhedron. – 2000. – V. 19. – P. 1097-1103.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 21

Рентгеноструктурные данные комплексов Co(III) и Co(II) с β-дикетонат-ионами и их производными.

Структурная формула	Co(acac) ₃	Co(dpm) ₃			Co(tfac) ₃	Co(tfac) ₂ (acac)	Co(dbm) ₃	
	Код CSD	FECWEP02	FECWEP01	FECWEP03	GUCGOA	IMUDUQ	JINRIH01	JINRIH02
Эмпирическая формула	C ₁₅ H ₂₁ CoO ₆	C ₃₃ H ₅₇ CoO ₆			C ₁₅ H ₁₂ CoF ₉ O ₆	C ₁₅ H ₁₅ CoF ₆ O ₆	C ₄₅ H ₃₃ CoO ₆	
Молекулярный вес	356.26	608.72			518.17	464.20	728.68	
Температура/К	150	295	100	100	298	298	293	
Сингония	моноклинная	тригональная	моноклинная	ромбическая	ромбическая	ромбическая	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -3 <i>c</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> nma	<i>P</i> ca2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13.6905(4)	18.810(1)	28.007(12)	19.2394(15)	14.930(3)	8.023(1)	9.851(3)	17.257(4)
<i>b</i> / Å	7.3926(2)		18.482(8)	18.8795(15)	19.620(4)	11.9970(16)	10.647(3)	9.951(2)
<i>c</i> / Å	16.0820(5)	8.815(2)	21.356(9)	10.7808(8)	13.540(3)	19.429(2)	18.008(6)	20.786(5)
α /°							93.44(2)	
β /°	98.524(2)		97.999(5)				94.91(2)	92.73(2)
γ /°							107.14(2)	
<i>V</i> / Å ³	1609.25	1067.7(8)	2498.6(3)	2910.4(5)	3966(1)	1870.1(4)	179(1)	3565(1)
<i>Z</i>	4	6	12	4	8	4	2	4
ρ_{calc} г/см ³	1.47	1.052	1.108	1.033	1.736	1.649	1.351	1.358
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	0.0408	0.050	0.069	0.059	0.073	0.0735	0.034	0.050
Ссылка	[9]	[11]			[12]	[13]	[14]	[15]

Т а б л и ц а 21 (продолжение)

Структурная формула	Co(ba) ₃	Co(btfac) ₃	Co(dpm) ₂	Co(en)(dbm) ₂	Co(tmeda)(acac) ₂	Co(teeda)(acac) ₂	Co(tmeda)(hfac) ₂
Код CSD	UKOBON	UKOBIN	ZZZVBA02	GOBHEK02	IXOCED	JABJOL01	YOMSID
Эмпирическая формула	C ₃₀ H ₂₇ CoO ₆	C ₃₀ H ₁₈ CoF ₉ O ₆	C ₂₂ H ₃₈ CoO ₄	C ₃₂ H ₃₀ CoN ₂ O ₄	C ₁₆ H ₃₀ CoN ₂ O ₄	C ₂₀ H ₃₈ CoN ₂ O ₄	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ F ₁₂ Co
Молекулярный вес	542.44	704.37	425.45	565.51	373.36	429.47	589.25
Температура/К	150.2	150.2	213	293	295	295	107
Сингония	триклинная	моноклинная	тетрагональная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> n	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	9.7546(5)	9.5067(7)	10.5256(6)	16.705(3)	8.500(4)	10.127(2)	13.1629(2)
<i>b</i> / Å	9.8755(6)	31.906(2)	10.5256(6)	16.883(3)	10.193(3)	19.197(4)	10.354(1)
<i>c</i> / Å	14.2557(8)	9.9607(8)	21.807(3)	10.667(2)	11.565(6)	12.230(3)	17.2325(3)
α /°	83.883(2)						
β /°	84.5540(10)	108.122(2)		107.01(3)	92.35(4)	90.39(2)	108.279(2)
γ /°	77.6970(10)						
<i>V</i> / Å ³	1330.41(13)	2871.4(4)	2415.9(3)	2876.812	1001.0(7)	2377.55	2230.00(6)
<i>Z</i>	2	4	4	4	2	4	4
ρ_{calc} г/см ³	1.354	1.629	1.17	1.306	1.24	1.19	1.755
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> ≥2σ (<i>I</i>)]	0.0510	0.0669	0.030	0.0337	0.0476	0.0519	0.0273
Ссылка	[16]		[20]	[22, 23]	[24]	[26]	[27]

Т а б л и ц а 21 (продолжение)

Структурная формула	Co(dmeda)(thtf) ₂	Co(tmeda)(thtf) ₂	Co(tfEti-hfac) ₂	Co(Phi-ba) ₂	Co(p-Toli-ba) ₂	Co(Ar1i-ba) ₂	Co(Ar2i-ba) ₂
Код CSD	NIQKOH	NIQKIH	NACPEM	WAYLUF	WAYKUE	WAYLAL	WAYLEP
Эмпирическая формула	C ₂₂ H ₂₄ CoF ₆ N ₂ O ₄ S ₂	C ₂₀ H ₂₀ CoF ₆ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₄ H ₆ F ₁₈ N ₂ O ₂	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₂ Co	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ Co	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₂ Co	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₂ Co
Молекулярный вес	617.48	589.43	576.18	531.49	559.55	587.60	587.60
Температура/К	293		298	173			
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	12.033(6)	10.708(6)	12.224(3)	9.2635(4)	10.288(2)	17.3396(5)	13.717(3)
<i>b</i> / Å	15.565(6)	19.531(6)	15.450(3)	17.9930(9)	21.067(5)	10.5700(3)	17.402(3)
<i>c</i> / Å	15.339(6)	13.352(6)	12.649(3)	16.2751(9)	13.552(3)	16.4542(5)	13.486(3)
α /°							
β /°	92.57(6)	111.64(10)	114.39(2)	97.640(2)	103.505(6)	92.286(1)	113.83(1)
γ /°							
<i>V</i> / Å ³	2870(2)	2596(2)	2175.705	2688.6(2)	2856(1)	3013.3(2)	2944(1)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4	4
ρ_{calc} г/см ³	1.429	1.508	1.94	1.313	1.301	1.295	1.325
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> ≥2σ(<i>I</i>)]	0.0612	0.0642	0.0577	0.045	0.035	0.031	0.035
Ссылка	[28]		[29]	[30]			

Т а б л и ц а 21 (окончание)

Структурная формула	$\text{Co}(\text{Ar}3i\text{-ba})_2$	$\text{Co}(\text{Ar}4i\text{-ba})_2$	$\text{Co}[\text{en}(\text{ba})_2]$	$\text{Co}[\text{en}(\text{dphac})_2]$	$\text{Co}(ii\text{-pbm})_2$	$\text{Co}(i\text{Pr}_2\text{Phi}i\text{-pbm})_2$	$\text{Co}(ii\text{-Mesac})_2$
Код CSD	WAYLIT	WAYLOZ	EBAICO01	MAMTOJ	FEYMIG	ONEGEU	REKVUA
Эмпирическая формула	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_6\text{Co}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{CoN}_4$	$\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{CoN}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{CoN}_4$
Молекулярный вес	667.50	591.55	405.36	585.58	559.55	782.00	461.51
Температура/К	173		298	293	293	173	100
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	19.808(3)	13.4825(19)	10.814(2)	9.811(1)	5.9043(12)	13.182(3)	9.0455(8)
$b/\text{Å}$	10.573(1)	18.294(3)	7.939(2)	11.872(4)	8.3890(17)	21.701(4)	11.5983(10)
$c/\text{Å}$	30.606(4)	11.7696(17)	21.948(4)	12.858(2)	12.724(3)	15.162(3)	11.9082(10)
$\alpha/^\circ$				86.73(2)	75.75(3)		87.059(1)
$\beta/^\circ$	100.456(4)	100.231(6)	96.76(2)	81.97(1)	83.42(3)	96.22(3)	73.004(1)
$\gamma/^\circ$				83.69(2)	78.13(3)		89.521(1)
$V/\text{Å}^3$	6303(2)	2856.8(7)	1871.188	1472.7(6)	596.421	4311.9(15)	1193.152
Z	8	4	4	2	1	4	2
$\rho_{\text{calc}} \text{ г/см}^3$	1.407	1.375			1.285	1.205	1.285
R-фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.044	0.053	0.041	0.035	0.0385	0.0713	0.0335
Ссылка	[30]		[32]	[33]	[35]	[36]	[37]

Рентгеноструктурные данные комплексов Ir(I) с β -дикетонат-ионами и их производными

Структурная формула	Ir(CO) ₂ (acac)	Ir(CO) ₂ (<i>p</i> -Tol _i -acac)				Ir(cod)(acac)	Ir(cod)(hfac)
Код CSD	ACRHC002	XOFQOZ01–XOFQOZ06				QQQCXV01	QOZZAG
Эмпирическая формула	C ₇ H ₇ IrO ₄	C ₁₄ H ₁₄ O ₆ IrNO ₃				C ₁₃ H ₁₉ IrO ₂	C ₁₃ H ₁₃ F ₆ IrO ₂
Молекулярный вес	94.28(1)	436.46				399.51	507.43
Температура/К	295	296(2)	296(2)	296(2)	90(2)	296	198(2)
Сингония	триклинная	моноклинная	тригональная	ромбическая	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> nma	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> bca
<i>a</i> / Å	6.4798(5)	9.2731(4)	9.5801(11)	13.614(7)	6.7754(6)	17.523(2)	17.6226(2)
<i>b</i> / Å	7.7288(5)	15.6736(7)	9.6759(11)	6.968(4)	13.3996(12)	7.069(1)	16.3050(3)
<i>c</i> / Å	9.1629(10)	10.0526(4)	15.6835(18)	14.944(8)	14.9246(13)	10.245(1)	20.3016(3)
α /°	105.738(2)		87.985(2)				
β /°	90.467(3)	93.4020(10)	83.837(2)		90.0980(10)	94.28(1)	
γ /°	100.658(2)		88.304(2)				
<i>V</i> / Å ³	433.24	1458.50(11)	1444.0(3)	1417.6(13)	1355.0(2)	1265.510	5833.4(2)
<i>Z</i>	2	4	4	4	4	4	16
ρ_{calc} г/см ³	2.662	1.988	2.008	2.045	2.140	2.096	2.311
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0167	0.019	0.047	0.015	0.019	0.017	0.0279
Ссылка	[39]	[41]				[42]	[43]

Рентгеноструктурные данные изученных комплексов Co(II)

Структурная формула	Co[(dmpda)(acac) ₂]	Co(<i>i</i> -dpm) ₂	Co(Mei-acac) ₂	Co(MeiMei-acac) ₂
Эмпирическая формула	C ₁₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ Co	C ₂₂ H ₄₀ CoN ₂ O ₂	C ₁₂ H ₂₀ CoN ₂ O ₂	C ₁₄ H ₂₆ CoN ₄
Молекулярный вес	329.34	423.49	283.23	309.32
Температура/К	293(2)	293(2)	293(2)	150.15
Сингония	ромбическая	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. гр	Pbca	P2 ₁ /n	C2/c	Pbcn
<i>a</i> / Å	7.8635(2)	9.953(2)	13.7304(9)	12.0664(3)
<i>b</i> / Å	14.0521(4)	12.074(3)	5.5516(4)	11.8564(3)
<i>c</i> / Å	29.8715(9)	11.161(2)	18.4034(12)	11.0012(3)
β/°	90	109.924(8)	101.964(2)	90.00
<i>V</i> / Å ³	3300.76(16)	1260.9(5)	1372.34(16)	1573.88(7)
<i>Z</i>	8	2	4	4
ρ _{calc} мг/мм ³ / μ/мм ⁻¹	1.325/1.043	1.115/0.697	1.371/1.243	1.305/1.084
Размеры кристалла/мм ³	0.23 × 0.17 × 0.15	0.35 × 0.23 × 0.20	0.31 × 0.28 × 0.25	0.25 × 0.15 × 0.11
Область сбора данных 2Θ /°	5.454 – 53.078	4.74 – 52.78°	4.52 – 61.38°	4.82 – 61.32°
Диапазон индексов Миллера	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 13
<i>N</i> _{отр.} / <i>N</i> _{парам.}	37277 / 187	11372 / 124	7515 / 81	15287 / 87
<i>N</i> _{незав. отр.}	3405	2563	2127	2420
<i>R</i> _{int}	0.0281	0.0340	0.0121	0.0187
Goodness-of-fit on F ²	1.452	1.098	1.213	1.046
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [<i>I</i> >= 2σ (<i>I</i>)]	0.0491 / 0.1737	0.0645 / 0.1842	0.0268 / 0.0673	0.0221 / 0.0590
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [все данные]	0.0562 / 0.1813	0.0698 / 0.1895	0.0274 / 0.0675	0.0281 / 0.0623
Макс/мин остаточный пик электронной плотности/ e Å ⁻³	0.32/-0.99	0.94/-0.47	0.62/-0.59	0.38/-0.17

Т а б л и ц а 23 (Продолжение)

Структурная формула	Co(Mei-dpm) ₂	Co(pda)(hfac) ₂	Co(pda)(dpm) ₂
Эмпирическая формула	C ₂₄ H ₄₄ CoN ₂ O ₂	C ₁₃ H ₁₂ CoF ₁₂ N ₂ O ₄	C ₂₅ H ₄₈ CoN ₂ O ₄
Молекулярный вес	451.54	547.18	499.58
Температура/К	293(2)	100(2)	293(2)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11.7982(7)	8.427(3)	9.4587(7)
<i>b</i> / Å	13.1673(9)	10.625(3)	11.8559(8)
<i>c</i> / Å	17.6149(10)	11.369(3)	14.1859(10)
α /°	71.493(2)	111.751(7)	71.607(2)
β /°	83.478(2)	97.968(7)	71.314(2)
γ /°	72.829(2)	93.070(7)	88.179(2)
<i>V</i> / Å ³	2478.7(3)	930.2(5)	1425.73(17)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ_{calc} МГ/мм ³ / μ/мм ⁻¹	1.210	1.954	1.164
Размеры кристалла/мм ³	0.19 × 0.17 × 0.14	0.43 × 0.13 × 0.13	0.31 × 0.30 × 0.26
Область сбора данных 2 Θ /°	2.44 – 52.94	3.92 – 61.44	3.64 – 56.74
Диапазон индексов Миллера	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
<i>N</i> _{отр.} / <i>N</i> _{парам.}	22875 / 551	10849 / 289	14683 / 316
<i>N</i> _{незав. отр.}	10198	5695	7050
<i>R</i> _{int}	0.0204	0.0124	0.0128
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.047	1.059	1.033
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	0.0434 / 0.1142	0.0241 / 0.0641	0.0292 / 0.0753
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [все данные]	0.0562 / 0.1226	0.0265 / 0.0655	0.0350 / 0.0790
Макс/мин остаточный пик электронной плотности/ e Å ⁻³	1.32/-0.32	0.60/-0.34	0.41/-0.28

Рентгеноструктурные данные изученных комплексов Ir(CO)₂L

Структурная формула	Ir(CO) ₂ (btfac)	Ir(CO) ₂ (hfac)	Ir(CO) ₂ (ptac)	Ir(CO) ₂ (dpm)
Эмпирическая формула	C ₁₂ H ₆ F ₃ IrO ₄	C ₇ H ₆ F ₆ IrO ₄	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ F ₃ Ir	C ₁₃ H ₁₉ IrO ₄
Молекулярный вес	463.37	455.28	443.38	431.48
Температура/К	150.15	150.0	150.0	150.0
Сингония	моноклинная	ромбическая	ромбическая	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> mc2 ₁	<i>P</i> bca	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	11.5000(11)	8.680(4)	6.4851(5)	6.6833(6)
<i>b</i> / Å	34.361(3)	18.951(10)	18.8964(15)	12.2116(12)
<i>c</i> / Å	6.6491(7)	6.491(3)	20.3891(17)	35.667(4)
β/°	101.637(2)	90	90	91.129(3)
<i>V</i> / Å ³	2573.4(4)	1067.7(8)	2498.6(3)	2910.4(5)
<i>Z</i>	8	4	8	8
ρ _{calc} г/см ³ / μ/мм ⁻¹	2.392/10.422	2.832/12.595	2.357/10.728	1.969/9.179
Размер кристалла/мм ³	0.21 × 0.14 × 0.11	0.179 × 0.075 × 0.035	0.308 × 0.052 × 0.005	0.187 × 0.128 × 0.04
Область сбора данных 2Θ /°	3.62 – 60.64	4.3 – 61.44	4 – 65.9	3.52 – 61.56
Диапазон индексов Миллера	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -44 ≤ <i>k</i> ≤ 46, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -47 ≤ <i>l</i> ≤ 50
<i>N</i> _{отр.} / <i>N</i> _{парам.}	22484 / 361	4878 / 127	33556 / 166	28426 / 337
<i>N</i> _{незав. отр.}	6361	1516	4473	8256
<i>R</i> _{int}	0.0412	0.0371	0.0422	0.0313
Goodness-of-fit on F ²	1.099	1.305	1.128	1.079
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	0.0408 / 0.0604	0.0327 / 0.0949	0.0384 / 0.0683	0.0245 / 0.0423
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [все данные]	0.0610 / 0.0642	0.0337 / 0.0954	0.0634 / 0.0763	0.0322 / 0.0441
Макс/мин остаточный пик электронной плотности/ e Å ⁻³	1.67/-2.50	1.64/-2.86	2.40/-4.13	0.94/-1.89

Рентгеноструктурные данные изученных комплексов Ir(cod)*L*

Структурная формула	Ir(cod)(btfac) [2]	Ir(cod)(i-acac) [2]	Ir(cod)(Mei-acac)	Ir(cod)(Mei-tfac)
Эмпирическая формула	C ₁₈ H ₁₈ F ₃ IrO ₂	C ₁₃ H ₂₀ IrNO	C ₁₄ H ₂₂ IrNO	C ₁₄ H ₁₉ NOF ₃ Ir
Молекулярный вес	515.52	398.50	412.52	466.50
Температура/К	100.0	150.0	150.0	150.0
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пр.гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	10.8572(5)	9.5914(5)	11.2701(8)	8.7255(3)
<i>b</i> / Å	9.6689(3)	13.0549(6)	9.7114(9)	8.8480(3)
<i>c</i> / Å	15.9954(7)	9.9975(6)	11.9595(10)	9.5345(3)
α /°	90.00	90.00	90	75.6790(10)
β /°	105.5187(16)	92.296(3)	95.360(3)	80.3150(10)
γ /°	90.00	90.00	90	80.6990(10)
<i>V</i> / Å ³	1617.94(11)	1250.83(11)	1303.23(19)	697.48(4)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ_{calc} г/см ³ / μ/мм ⁻¹	2.116/8.291	2.116/10.653	2.103/10.229	2.221/9.600
Размер кристалла/мм ³	0.2 × 0.15 × 0.15	0.2 × 0.05 × 0.05	0.2 × 0.1 × 0.1	0.22 × 0.17 × 0.15
Область сбора данных 2 Θ /°	7.06 – 63.8	4.08 – 67.9	4.75 – 57.952	4.45 – 67.332
Диапазон индексов Миллера	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
<i>N</i> _{отр.} / <i>N</i> _{парам.}	15911 / 235	11292 / 301	11182 / 157	9850 / 183
<i>N</i> _{незав. отр.}	4734	7828	2919	4698
<i>R</i> _{int}	0.0275	0.0367	0.0269	0.0218
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.030	0.963	1.094	1.046
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0200 / 0.0406	0.0446 / 0.0717	0.0151 / 0.0313	0.0155 / 0.0342
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [все данные]	0.0259 / 0.0424	0.0584 / 0.0786	0.0178 / 0.0320	0.0173 / 0.0348
Макс/мин остаточный пик электронной плотности/ e Å ⁻³	0.66/-0.98	1.57/-2.73	0.39/-0.74	0.70/-0.81

Т а б л и ц а 25 (Продолжение)

Структурная формула	Ir(cod)(ptac)	Ir(cod)(tfac)	Ir(cod)(dpm)	Ir(cod)(zis1)
Эмпирическая формула	C ₁₆ H ₂₂ F ₃ IrO ₂	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ IrO ₂	C ₁₉ H ₃₁ IrO ₂	C ₁₉ H ₃₁ IrO ₃
Молекулярный вес	495.54	453.46	483.64	499.64
Температура/К	150.0	150.0	150.0	150.0
Сингония	моноклинная	триклинная	ромбическая	моноклинная
Пр. гр	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	Cmcm	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	17.714(2)	7.1677(5)	16.959(2)	15.3825(3)
<i>b</i> / Å	11.2478(15)	9.7335(6)	11.0490(15)	10.2423(2)
<i>c</i> / Å	17.953(2)	10.0202(6)	10.3620(14)	25.1309(5)
α /°	90.00	91.9647(18)	90.00	90.00
β /°	112.588(3)	104.815(2)	90.00	103.6973(8)
γ /°	90.00	91.6509(19)	90.00	90.00
<i>V</i> / Å ³	3302.5(7)	674.93(7)	1941.6(4)	3846.82(13)
<i>Z</i>	8	2	4	8
ρ_{calc} г/см ³ / μ/мм ⁻¹	1.993/8.119	2.231/9.921	1.655/6.882	1.725/6.953
<i>F</i> (000)	1904.0	428.0	952.0	1968.0
Размер кристалла/мм ³	0.149 × 0.108 × 0.05	0.162 × 0.124 × 0.11	0.227 × 0.195 × 0.096	0.2 × 0.15 × 0.1
Область сбора данных 2 Θ /°	2.74 – 70.36	4.2 – 61.72	4.4 – 70.34	3.78 – 73.68
Диапазон индексов Миллера	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 42
<i>N</i> _{отр.} / <i>N</i> _{парам.}	57338 / 403	6634 / 173	22087 / 56	48841 / 427
<i>N</i> _{незав. отр.}	13761	3602	2265	17794
<i>R</i> _{int}	0.0321	0.0200	0.0375	0.0344
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.008	1.064	1.089	1.012
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0240 / 0.0497	0.0245 / 0.0494	0.0265 / 0.0678	0.0291 / 0.0552
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [все данные]	0.0418 / 0.0548	0.0322 / 0.0517	0.0284 / 0.0691	0.0462 / 0.0601
Макс/мин остаточный пик электронной плотности/ e Å ⁻³	1.43/-0.77	1.16/-0.73	3.48/-1.46	3.24/-1.25

Т а б л и ц а 26
Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}(\text{pda})(\text{dpm})_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-O3	2.0494(9)	C13-C14	1.4118(18)	O3-Co1-N1	91.84(4)	C111-C11-C113	109.04(13)	C212-C21-C215	72.5(3)
Co1-N1	2.1379(10)	C14-C15	1.5445(17)	O3-Co1-O2	89.69(4)	C112-C11-C12	114.00(11)	C212-C21-C216	29.5(2)
Co1-O2	2.0560(9)	C15-C151	1.532(2)	O3-Co1-N2	87.91(4)	C113-C11-C12	110.23(11)	C214-C21-C22	112.43(19)
Co1-N2	2.1824(12)	C15-C152	1.531(2)	O3-Co1-O1	175.07(4)	C113-C11-C112	108.66(13)	C214-C21-C211	39.3(2)
Co1-O1	2.0725(9)	C15-C153	1.5356(19)	O3-Co1-O4	86.74(4)	O1-C12-C11	114.81(11)	C214-C21-C212	131.9(3)
Co1-O4	2.0728(9)	C21-C22	1.539(2)	N1-Co1-N2	87.86(4)	O1-C12-C13	125.41(11)	C214-C21-C213	60.3(2)
O3-C22	1.2634(16)	C21-C211	1.455(3)	O2-Co1-N1	175.79(4)	C13-C12-C11	119.66(11)	C214-C21-C215	104.8(3)
N1-C1	1.4848(16)	C21-C212	1.427(4)	O2-Co1-N2	88.27(4)	C12-C13-C14	125.67(11)	C214-C21-C216	118.8(3)
C1-C2	1.5224(18)	C21-C213	1.783(4)	O2-Co1-O1	87.59(4)	O2-C14-C13	124.80(11)	C215-C21-C213	156.31(19)
O2-C14	1.2589(15)	C21-C214	1.380(4)	O2-Co1-O4	89.51(4)	O2-C14-C15	114.64(11)	C216-C21-C22	115.4(2)
N2-C3	1.4798(18)	C21-C215	1.774(5)	O1-Co1-N1	90.60(4)	C13-C14-C15	120.56(11)	C216-C21-C213	74.1(3)
C2-C3	1.522(2)	C21-C216	1.483(6)	O1-Co1-N2	87.91(4)	C151-C15-C14	114.02(12)	C216-C21-C215	101.6(3)
O1-C12	1.2741(14)	C22-C23	1.4049(19)	O1-Co1-O4	97.34(4)	C151-C15-C153	109.50(12)	O3-C22-C21	115.53(13)
O4-C24	1.2716(15)	C23-C24	1.3983(18)	O4-Co1-N1	94.50(4)	C152-C15-C14	108.86(11)	O3-C22-C23	125.01(12)
C11-C12	1.5464(17)	C24-C25	1.5401(18)	O4-Co1-N2	174.21(4)	C152-C15-C151	109.18(12)	C23-C22-C21	119.46(13)
C11-C111	1.5299(19)	C25-C251	1.5328(18)	C22-O3-Co1	125.10(9)	C152-C15-C153	108.89(12)	C24-C23-C22	125.24(12)
C11-C112	1.5336(19)	C25-C252	1.536(2)	C1-N1-Co1	114.10(8)	C153-C15-C14	106.26(11)	O4-C24-C23	124.92(12)
C11-C113	1.532(2)	C25-C253	1.533(2)	N1-C1-C2	112.81(10)	C22-C21-C213	102.21(18)	O4-C24-C25	115.77(11)
C12-C13	1.4013(18)			C14-O2-Co1	128.85(9)	C22-C21-C215	100.61(18)	C23-C24-C25	119.24(11)
				C3-N2-Co1	117.70(8)	C211-C21-C22	113.09(16)	C251-C25-C24	109.13(11)
				C3-C2-C1	115.18(11)	C211-C21-C213	99.0(2)	C251-C25-C252	109.53(12)
				C12-O1-Co1	127.15(8)	C211-C21-C215	65.9(2)	C251-C25-C253	107.91(11)
				N2-C3-C2	111.53(11)	C211-C21-C216	131.4(3)	C252-C25-C24	107.05(11)
				C24-O4-Co1	122.64(8)	C212-C21-C22	115.3(2)	C253-C25-C24	113.25(11)
				C111-C11-C12	106.19(11)	C212-C21-C211	120.2(3)	C253-C25-C252	109.94(13)
				C111-C11-C112	108.60(12)	C212-C21-C213	102.9(3)		

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-O2	2.1076(8)	F11-C10	1.3403(13)	O2-Co1-N1	88.18(4)	O4-C9-C8	129.02(9)	C9-C8-C7	121.48(9)
Co1-O3	2.0814(9)	F4-C5	1.3300(13)	O2-Co1-N2	176.02(3)	O4-C9-C10	113.97(9)	F7-C6-F8	107.24(9)
Co1-O4	2.0960(9)	N1-C13	1.4894(14)	O3-Co1-O2	93.08(4)	C8-C9-C10	116.90(9)	F7-C6-C7	111.28(9)
Co1-O1	2.0929(9)	F8-C6	1.3394(12)	O3-Co1-O4	86.52(3)	C11-C12-C13	115.50(9)	F9-C6-F7	107.42(9)
Co1-N1	2.1111(10)	N2-C11	1.4892(14)	O3-Co1-O1	87.30(4)	O1-C2-C1	114.43(9)	F9-C6-F8	107.51(9)
Co1-N2	2.1419(10)	F6-C5	1.3326(14)	O3-Co1-N1	177.14(3)	O1-C2-C3	129.31(10)	F9-C6-C7	112.61(9)
F10-C10	1.3376(12)	C9-C8	1.3903(14)	O3-Co1-N2	89.65(4)	C3-C2-C1	116.20(9)	F8-C6-C7	110.54(8)
O2-C4	1.2497(13)	C9-C10	1.5373(15)	O4-Co1-O2	89.63(4)	F2-C1-F3	107.72(9)	F10-C10-F11	107.12(9)
F7-C6	1.3325(12)	F5-C5	1.3315(14)	O4-Co1-N1	90.92(4)	F2-C1-C2	113.17(8)	F10-C10-C9	113.86(8)
O3-C7	1.2479(13)	C12-C11	1.5188(15)	O4-Co1-N2	93.42(4)	F3-C1-C2	109.64(9)	F12-C10-F10	106.91(9)
O4-C9	1.2577(13)	C12-C13	1.5252(15)	O1-Co1-O2	87.43(4)	F1-C1-F2	107.60(9)	F12-C10-F11	107.69(9)
O1-C2	1.2550(13)	C2-C1	1.5403(15)	O1-Co1-O4	173.01(3)	F1-C1-F3	106.72(9)	F12-C10-C9	111.38(9)
F2-C1	1.3341(13)	C2-C3	1.3978(14)	O1-Co1-N1	95.32(4)	F1-C1-C2	111.72(9)	F11-C10-C9	109.59(9)
F12-C10	1.3318(13)	C4-C3	1.4002(15)	O1-Co1-N2	89.82(4)	O2-C4-C3	129.09(9)	F4-C5-F6	106.79(9)
F3-C1	1.3370(13)	C4-C5	1.5427(14)	N1-Co1-N2	89.22(4)	O2-C4-C5	114.52(9)	F4-C5-F5	107.23(9)
F1-C1	1.3336(13)	C7-C8	1.3978(14)	C4-O2-Co1	125.78(7)	C3-C4-C5	116.36(9)	F4-C5-C4	113.54(9)
F9-C6	1.3313(13)	C7-C6	1.5377(14)	C7-O3-Co1	126.37(7)	C2-C3-C4	122.35(10)	F6-C5-C4	111.67(9)
				C9-O4-Co1	125.83(7)	O3-C7-C8	129.19(9)	F5-C5-F6	107.25(10)
				C2-O1-Co1	125.82(7)	O3-C7-C6	114.72(9)	F5-C5-C4	110.05(9)
				C13-N1-Co1	115.95(7)	C8-C7-C6	116.08(9)	N1-C13-C12	111.93(9)
				C11-N2-Co1	115.86(7)-	N2-C11-C12	112.30(9)		

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-O1 ¹	1.9274(10)	N1-C6	1.4709(17)	O1-Co1-O1 ¹	115.13(6)	C6-N1-Co1	117.76(8)
Co1-O1	1.9273(10)	C1-C2	1.5077(18)	O1-Co1-N1 ¹	117.67(4)	O1-C2-C1	114.36(11)
Co1-N1 ¹	1.9649(11)	C2-C3	1.3844(17)	O1 ¹ -Co1-N1 ¹	96.41(4)	O1-C2-C3	125.75(12)
Co1-N1	1.9649(11)	C3-C4	1.4292(18)	O1 ¹ -Co1-N1	117.67(4)	C3-C2-C1	119.89(12)
O1-C2	1.2945(15)	C4-C5	1.5118(17)	O1-Co1-N1	96.41(4)	C2-C3-C4	127.80(11)
N1-C4	1.3143(16)			N1-Co1-N1 ¹	115.05(6)	N1-C4-C3	122.93(11)
				C2-O1-Co1	123.45(8)	N1-C4-C5	120.48(11)
				C4-N1-Co1	123.41(9)	C3-C4-C5	116.59(11)
				C4-N1-C6	118.79(11)		

¹1-x,+y,1/2-z

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}(\text{Mei-dpm})_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-O1	1.9209(15)	Co2-O3	1.9145(16)	O1-Co1-N1	97.22(7)	C12A-C15A-C14A	109.07(18)	C1B-C4B-C5B	106.69(18)
Co1-O2	1.9146(15)	Co2-O4	1.9118(16)	O1-Co1-N2	121.90(7)	C12A-C15A-C16A	106.12(17)	C2B-C4B-C1B	107.6(2)
Co1-N1	1.9700(18)	Co2-N3	1.9776(19)	O2-Co1-O1	117.63(6)	C13A-C15A-C12A	109.47(18)	C2B-C4B-C5B	108.68(18)
Co1-N2	1.9735(18)	Co2-N4	1.9736(19)	O2-Co1-N1	120.66(7)	C13A-C15A-C14A	108.10(18)	C3B-C4B-C1B	109.6(2)
O1-C5A	1.293(3)	O3-C16B	1.293(3)	O2-Co1-N2	97.30(7)	C13A-C15A-C16A	110.15(17)	C3B-C4B-C2B	109.1(2)
O2-C16A	1.294(2)	O4-C5B	1.299(3)	N1-Co1-N2	102.86(7)	C14A-C15A-C16A	113.87(17)	C3B-C4B-C5B	114.99(19)
N1-C7A	1.314(3)	N3-C7B	1.314(3)	C5A-O1-Co1	121.71(13)	O2-C16A-C15A	113.97(17)	O4-C5B-C4B	112.90(18)
N1-C23A	1.468(3)	N3-C23B	1.467(3)	C16A-O2-Co1	121.57(13)	O2-C16A-C17A	126.33(19)	O4-C5B-C6B	126.33(19)
N2-C18A	1.316(3)	N4-C18B	1.313(3)	C7A-N1-Co1	123.33(14)	C17A-C16A-C15A	119.59(18)	C6B-C5B-C4B	120.76(19)
N2-C24A	1.464(3)	N4-C24B	1.470(3)	C7A-N1-C23A	125.43(19)	C16A-C17A-C18A	129.7(2)	C5B-C6B-C7B	129.64(19)
C1A-C4A	1.530(3)	C1B-C4B	1.540(3)	C23A-N1-Co1	110.66(14)	N2-C18A-C17A	119.70(19)	N3-C7B-C6B	119.93(19)
C2A-C4A	1.538(3)	C2B-C4B	1.528(3)	C18A-N2-Co1	123.34(14)	N2-C18A-C19A	123.44(18)	N3-C7B-C8B	122.81(19)
C3A-C4A	1.523(3)	C3B-C4B	1.507(3)	C18A-N2-C24A	125.30(19)	C17A-C18A-C19A	116.84(18)	C6B-C7B-C8B	117.26(18)
C4A-C5A	1.544(3)	C4B-C5B	1.544(3)	C24A-N2-Co1	110.65(14)	C20A-C19A-C18A	112.92(18)	C9B-C8B-C7B	111.66(19)
C5A-C6A	1.389(3)	C5B-C6B	1.383(3)	C1A-C4A-C2A	109.1(2)	C20A-C19A-C21A	110.94(19)	C10B-C8B-C7B	109.36(18)
C6A-C7A	1.433(3)	C6B-C7B	1.435(3)	C1A-C4A-C5A	109.74(18)	C21A-C19A-C18A	107.52(18)	C10B-C8B-C9B	110.7(2)
C7A-C8A	1.553(3)	C7B-C8B	1.551(3)	C2A-C4A-C5A	107.18(17)	C22A-C19A-C18A	112.78(17)	C11B-C8B-C7B	112.81(18)
C8A-C9A	1.546(3)	C8B-C9B	1.537(3)	C3A-C4A-C1A	108.3(2)	C22A-C19A-C20A	106.3(2)	C11B-C8B-C9B	106.8(2)
C8A-C10A	1.539(3)	C8B-C10B	1.535(3)	C3A-C4A-C2A	108.55(19)	C22A-C19A-C21A	106.25(19)	C11B-C8B-C10B	105.3(2)
C8A-C11A	1.536(3)	C8B-C11B	1.529(3)	C3A-C4A-C5A	113.94(18)	O3-Co2-N3	122.04(8)	C12B-C15B-C16B	106.29(17)
C12A-C15A	1.534(3)	C12B-C15B	1.542(3)	O1-C5A-C4A	114.53(18)	O3-Co2-N4	97.46(7)	C13B-C15B-C12B	109.26(18)
C13A-C15A	1.533(3)	C13B-C15B	1.533(3)	O1-C5A-C6A	126.03(19)	O4-Co2-O3	116.10(7)	C13B-C15B-C16B	109.91(18)

Т а б л и ц а 29 (Продолжение)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Связь	$d, \text{Å}$
C14A-C15A	1.535(3)	C14B-C15B	1.531(3)	C6A-C5A-C4A	119.37(18)	O4-Co2-N3	97.30(7)	C14B-C15B-C12B	108.73(18)
C15A-C16A	1.544(3)	C15B-C16B	1.547(3)	C5A-C6A-C7A	129.76(19)	O4-Co2-N4	120.64(8)	C14B-C15B-C13B	108.58(18)
C16A-C17A	1.386(3)	C16B-C17B	1.385(3)	N1-C7A-C6A	120.00(19)	N4-Co2-N3	104.41(8)	C14B-C15B-C16B	113.99(17)
C17A-C18A	1.436(3)	C17B-C18B	1.433(3)	N1-C7A-C8A	122.81(18)	C16B-O3-Co2	121.78(14)	O3-C16B-C15B	114.25(18)
C18A-C19A	1.554(3)	C18B-C19B	1.561(3)	C6A-C7A-C8A	117.15(18)	C5B-O4-Co2	121.87(14)	O3-C16B-C17B	125.9(2)
C19A-C20A	1.542(3)	C19B-C20B	1.540(3)	C9A-C8A-C7A	112.52(18)	C7B-N3-Co2	123.99(15)	C17B-C16B-C15B	119.80(19)
C19A-C21A	1.544(3)	C19B-C21B	1.548(3)	C10A-C8A-C7A	107.54(18)	C7B-N3-C23B	125.3(2)	C16B-C17B-C18B	130.0(2)
C19A-C22A	1.539(3)	C19B-C22B	1.536(3)	C10A-C8A-C9A	111.13(19)	C23B-N3-Co2	110.46(16)	N4-C18B-C17B	120.02(19)
				C11A-C8A-C7A	112.95(18)	C18B-N4-Co2	123.10(15)	N4-C18B-C19B	123.15(19)
				C11A-C8A-C9A	106.0(2)	C18B-N4-C24B	125.2(2)	C17B-C18B-C19B	116.80(19)
				C11A-C8A-C10A	106.57(19)	C24B-N4-Co2	111.19(15)	C20B-C19B-C18B	112.83(18)
				C20B-C19B-C21B	110.79(19)	C22B-C19B-C18B	112.80(18)	C22B-C19B-C21B	106.58(19)
				C21B-C19B-C18B	107.34(18)	C22B-C19B-C20B	106.4(2)		

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}(i\text{-dpm})_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-O1	1.838(3)	C2-C3	1.378(5)	O1 ¹ -Co1-O1	180.00(10)	C4-C5-C52	109.3(5)
Co1-O1 ¹	1.838(3)	C3-C4	1.410(5)	O1 ¹ -Co1-N1	87.26(11)	C51-C5-C4	114.3(5)
Co1-N1	1.864(3)	C4-C5	1.543(4)	O1-Co1-N1	92.74(11)	C51-C5-C52	105.9(6)
Co1-N1 ¹	1.864(3)	C5-C51	1.541(9)	O1-Co1-N1 ¹	87.26(11)	C51-C5-C55	132.1(7)
O1-C2	1.302(4)	C5-C52	1.543(10)	O1 ¹ -Co1-N1 ¹	92.74(11)	C53-C5-C4	108.7(5)
N1-C4	1.313(4)	C5-C53	1.522(11)	N1 ¹ -Co1-N1	179.999(1)	C53-C5-C51	108.6(6)
C1-C2	1.541(5)	C5-C54	1.47(2)	C2-O1-Co1	128.6(2)	C53-C5-C52	110.0(6)
C1-C11	1.514(6)	C5-C55	1.539(15)	C4-N1-Co1	129.4(2)	C53-C5-C55	62.6(7)
C1-C12	1.531(6)	C5-C56	1.44(2)	C11-C1-C2	107.7(3)	C54-C5-C4	109.6(10)
C1-C13	1.527(5)			C11-C1-C12	110.9(4)	C54-C5-C51	53.1(9)
				C11-C1-C13	107.9(4)	C54-C5-C52	57.2(10)
				C12-C1-C2	107.7(3)	C54-C5-C53	141.7(11)
				C13-C1-C2	113.8(3)	C54-C5-C55	102.7(11)
				C13-C1-C12	108.9(4)	C55-C5-C4	112.8(7)
				O1-C2-C1	112.8(3)	C55-C5-C52	49.1(7)
				O1-C2-C3	123.9(3)	C56-C5-C4	109.6(10)
				C3-C2-C1	123.3(3)	C56-C5-C51	58.8(10)
				C2-C3-C4	124.4(3)	C56-C5-C52	141.1(11)
				N1-C4-C3	120.9(3)	C56-C5-C53	54.3(9)
				N1-C4-C5	118.9(3)	C56-C5-C54	110.3(14)
				C3-C4-C5	120.2(3)	C56-C5-C55	111.7(12)

¹1-x,2-y,2-z

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}[\text{dmpda}(\text{acac})_2]$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-O1	1.9037(18)	C3-C12	1.370(4)	O1-Co1-N1	131.52(9)	C2-C4-C16	112.6(2)
Co1-N1	1.969(2)	C3-C14	1.502(4)	O1-Co1-O2	112.02(8)	C8-C4-C2	109.6(2)
Co1-O2	1.9216(18)	C4-C8	1.525(4)	O1-Co1-N2	95.95(11)	C8-C4-C13	109.7(2)
Co1-N2	1.967(2)	C4-C13	1.531(4)	O2-Co1-N1	95.79(8)	C8-C4-C16	107.4(2)
O1-C10	1.298(3)	C4-C16	1.558(3)	O2-Co1-N2	131.01(11)	C13-C4-C2	107.5(2)
N1-C2	1.459(3)	C5-C6	1.523(4)	N2-Co1-N1	94.09(10)	C13-C4-C16	110.0(3)
N1-C11	1.298(3)	C6-C7	1.410(4)	C10-O1-Co1	123.2(2)	N2-C6-C5	121.3(3)
O2-C3	1.292(3)	C7-C10	1.374(4)	C2-N1-Co1	111.90(17)	N2-C6-C7	121.7(3)
N2-C6	1.311(4)	C9-C11	1.521(4)	C11-N1-Co1	123.91(18)	C7-C6-C5	117.0(3)
N2-C16	1.459(4)	C10-C15	1.496(4)	C11-N1-C2	123.9(2)	C10-C7-C6	128.9(2)
C2-C4	1.541(4)	C11-C12	1.419(4)	C3-O2-Co1	122.40(17)	O1-C10-C7	125.3(3)
				C6-N2-Co1	123.8(2)	O1-C10-C15	114.3(3)
				C6-N2-C16	124.7(2)	C7-C10-C15	120.4(3)
				C16-N2-Co1	111.39(19)	N1-C11-C9	122.7(3)
				N1-C2-C4	112.6(2)	N1-C11-C12	121.8(2)
				O2-C3-C12	126.0(3)	C12-C11-C9	115.5(3)
				O2-C3-C14	114.2(3)	C3-C12-C11	128.7(2)
				C12-C3-C14	119.8(3)	N2-C16-C4	113.9(2)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Co}(\text{MeiMei-acac})_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$
Co1-N1	1.9671(7)	N1 ¹ -Co1-N1	110.44(4)	N1-C2-C3	123.60(9)
Co1-N1 ¹	1.9671(7)	N1 ¹ -Co1-N2 ¹	95.77(3)	N1-C2-C1	120.00(8)
Co1-N2 ¹	1.9678(8)	N1-Co1-N2 ¹	124.77(3)	C3-C2-C1	116.40(9)
Co1-N2	1.9678(8)	N1 ¹ -Co1-N2	124.77(3)	C2-C3-C4	128.88(10)
N1-C2	1.3278(12)	N1-Co1-N2	95.77(3)	N2-C4-C3	123.78(9)
N1-C6	1.4622(12)	N2-Co1-N2 ¹	107.97(5)	N2-C4-C5	119.96(9)
N2-C4	1.3235(13)	C2-N1-Co1	123.84(6)	C3-C4-C5	116.26(9)
N2-C7	1.4652(13)	C2-N1-C6	117.99(8)		
C2-C3	1.4073(13)	C6-N1-Co1	118.12(6)		
C2-C1	1.5084(13)	C4-N2-Co1	123.79(7)		
C3-C4	1.4114(14)	C4-N2-C7	117.78(8)		
C5-C4	1.5126(13)	C7-N2-Co1	118.38(7)		

¹-x,+x,1/2-z

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(CO)₂(dpm)

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , °	Угол	ω , °	Угол	ω , °
Ir1-O1	2.0383(19)	C12-C15	1.541(4)	O6-Ir1-O1	89.28(8)	C5-C11-C	123.0(3)	O1-C18-C2	115.0(2)
Ir1-O6	2.0336(19)	C12-C3	1.543(4)	C9-Ir1-O1	178.31(11)	C15-C12-C3	106.9(2)	O1-C18-C5	125.2(3)
Ir1-C9	1.838(3)	C1 -C0AA	1.527(4)	C9-Ir1-O6	92.34(11)	C0AA-C12-C15	109.8(2)	C5-C18-C2	119.8(3)
Ir1-C13	1.835(3)	C12-C8	1.532(4)	C13-Ir1-O1	90.50(10)	C0AA-C12-C3	109.8(3)	O3-C19-C16	125.3(3)
Ir2-O2	2.0371(19)	C15-C16	1.394(4)	C13-Ir1-O6	179.04(11)	C0AA-C12-C8	109.1(3)	O3-C19-C17	115.1(3)
Ir2-O3	2.0457(19)	C16-C19	1.395(4)	C13-Ir1-C9	87.88(13)	C8-C12-C15	112.0(2)	C16-C19-C17	119.6(3)
Ir2-C10	1.833(3)	C17-C19	1.530(4)	O2-Ir2-O3	88.81(8)	C8-C12-C3	109.2(2)	C1B-C-C11	112.7(2)
Ir2-C14	1.846(3)	C17-C1	1.519(4)	C10-Ir2-O2	179.22(11)	O8-C13-Ir1	179.2(3)	C1B-C-C1C	109.0(3)
O-C18	1.274(3)	C17-C1E	1.539(4)	C10-Ir2-O3	91.94(11)	O7-C14-Ir2	179.3(3)	C1B-C-C1D	109.0(3)
O2-C15	1.280(3)	C17-C1F	1.522(4)	C10-Ir2-C14	87.51(12)	O2-C15-C12	114.1(2)	C1C-C-C11	108.7(2)
O3-C19	1.274(3)	C18-C2	1.535(4)	C14-Ir2-O2	91.74(10)	O2-C15-C16	125.1(3)	C1C-C-C1D	109.4(3)
O4-C9	1.144(3)	C18-C5	1.395(4)	C14-Ir2-O3	179.31(11)	C16-C15-C12	120.8(3)	C1D-C-C11	107.9(2)
O5-C10	1.147(3)	C-C1B	1.534(4)	C18-O1-Ir1	127.03(18)	C15-C16-C19	126.2(3)	C18-C2-C7	109.0(2)
O6-C11	1.306(3)	C-C1C	1.534(4)	C15-O2-Ir2	127.40(19)	C19-C17-C1E	108.7(3)	C18-C2-C1A	109.1(2)
O7-C14	1.133(3)	C-C1D	1.535(4)	C19-O3-Ir2	127.14(18)	C1-C17-C19	111.5(2)	C1AA-C2-C18	110.8(2)
O8-C13	1.148(4)	C2-C1AA	1.530(4)	C11-O6-Ir1	126.33(17)	C1-C17-C1E	107.8(3)	C1AA-C2-C7	108.7(2)
C11-C	1.541(4)	C2-C7	1.538(4)	O4-C9-Ir1	178.5(3)	C1-C17-C1E	107.8(3)	C1AA-C2-C1A	109.0(3)
C11-C5	1.374(4)	C2-C1A	1.544(4)	O5-C10-Ir2	178.3(3)	C1-C17-C1F	108.8(3)	C7-C2-C1A	110.2(3)
				O6-C11-C	111.9(2)	C1F-C17-C19	110.0(3)	C11-C5-C18	126.8(3)
				O6-C11-C5	125.1(3)	C1F-C17-C1E	110.0(3)		

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Ir1-O4	2.046(4)	Ir1A-O4A	2.041(4)	O5-Ir1-O4	88.58(16)	O5A-Ir1A-O4A	89.36(17)
Ir1-O5	2.036(4)	Ir1A-O5A	2.024(4)	C1-Ir1-O4	91.2(2)	C1A-Ir1A-O4A	92.1(2)
Ir1-C1	1.841(7)	Ir1A-C1A	1.843(7)	C1-Ir1-O5	179.7(3)	C1A-Ir1A-O5A	178.5(2)
Ir1-C2	1.841(7)	Ir1A-C2A	1.833(7)	C1-Ir1-C2	89.1(3)	C2A-Ir1A-O4A	177.6(2)
F1-C3	1.327(7)	F1A-C3A	1.328(8)	C2-Ir1-O4	179.6(2)	C2A-Ir1A-O5A	88.3(2)
F2-C3	1.338(8)	F2A-C3A	1.310(8)	C2-Ir1-O5	91.2(2)	C2A-Ir1A-C1A	90.2(3)
F3-C3	1.329(9)	F3A-C3A	1.325(9)	C4-O4-Ir1	124.4(4)	C4A-O4A-Ir1A	124.0(4)
O2-C1	1.138(8)	O2A-C1A	1.142(8)	C6-O5-Ir1	129.6(4)	C6A-O5A-Ir1A	128.1(4)
O3-C2	1.151(7)	O3A-C2A	1.144(8)	O2-C1-Ir1	178.3(6)	O2A-C1A-Ir1A	179.9(7)
O4-C4	1.285(7)	O4A-C4A	1.291(7)	O3-C2-Ir1	179.2(6)	O3A-C2A-Ir1A	176.5(6)
O5-C6	1.270(7)	O5A-C6A	1.281(7)	F1-C3-F2	106.8(5)	F1A-C3A-C4A	112.1(6)
C3-C4	1.522(9)	C3A-C4A	1.531(9)	F1-C3-F3	107.2(6)	F2A-C3A-F1A	107.8(6)
C4-C5	1.368(8)	C4A-C5A	1.357(9)	F1-C3-C4	113.6(5)	F2A-C3A-F3A	108.1(7)
C5-C6	1.413(8)	C5A-C6A	1.411(8)	F2-C3-C4	110.6(6)	F2A-C3A-C4A	111.0(6)
C6-C7	1.486(8)	C6A-C7A	1.476(8)	F3-C3-F2	107.2(6)	F3A-C3A-F1A	107.4(6)
C7-C8	1.392(9)	C7A-C8A	1.391(8)	F3-C3-C4	111.1(6)	F3A-C3A-C4A	110.3(6)
C7-C12	1.405(9)	C7A-C12A	1.394(9)	O4-C4-C3	110.5(5)	O4A-C4A-C3A	109.8(6)
C8-C9	1.392(9)	C8A-C9A	1.383(9)	O4-C4-C5	129.1(6)	O4A-C4A-C5A	129.5(6)
C9-C10	1.386(11)	C9A-C10A	1.383(10)	C5-C4-C3	120.4(5)	C5A-C4A-C3A	120.7(6)
C10-C11	1.386(10)	C10A-C11A	1.386(10)	C4-C5-C6	124.9(6)	C4A-C5A-C6A	124.4(6)
C11-C12	1.383(9)	C11A-C12A	1.374(9)	O5-C6-C5	123.3(5)	O5A-C6A-C5A	124.4(6)
				O5-C6-C7	115.7(5)	O5A-C6A-C7A	114.1(5)
				C5-C6-C7	121.0(5)	C5A-C6A-C7A	121.5(5)
				C8-C7-C6	122.2(6)	C8A-C7A-C6A	121.7(6)
				C8-C7-C12	119.1(6)	C8A-C7A-C12A	119.1(6)
				C12-C7-C6	118.7(6)	C12A-C7A-C6A	119.2(5)
				C9-C8-C7	120.5(7)	C9A-C8A-C7A	119.8(6)
				C10-C9-C8	119.8(7)	C10A-C9A-C8A	120.9(6)
				C9-C10-C11	120.2(6)	C9A-C10A-C11A	119.3(6)
				C12-C11-C10	120.3(7)	C12A-C11A-C10A	120.3(7)
				C11 C12 C7	120.1(7)	C11A C12A C7A	120.7(6)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Ir-Ir'	3.2736(12)	O1-C3	1.317(16)	O1-Ir-Ir	80.2(2)	C4-O1-C2	119.9(12)	F4AA-C1-F2AA	102.4(13)
Ir'-Ir''	3.2736(12)	O1-C4	1.408(17)	O1-Ir-IR''	80.2(2)	C4-O1-O2'	49.6(11)	F4AA-C1-C2	107.4(13)
Ir-O1	2.073(8)	O2-C4	1.27(2)	O1-Ir-O1'	43.2(5)	C4-O1-C3	59.9(12)	F4AA-C1-C3	85.5(15)
Ir-O1'	2.073(8)	O2-C1C	1.591(19)	O2-Ir-IR'	88.2(2)	O1-O2-Ir	68.1(5)	F-C1-F2AA	118.1(15)
Ir-O2	2.050(12)	C3-C1	1.14(2)	O2-IR'-IR''	88.2(2)	C4-O2-Ir	125.5(9)	F-C1-F2AA	127.7(14)
Ir-O2'	2.050(12)	C3-C4	1.36(2)	O2-Ir-O1	45.3(4)	C4-O2-O1	57.8(8)	F-C1-C2	118.1(14)
Ir-C1C	1.829(17)	C3-F4AA	1.70(2)	O2-Ir-O1'	45.3(4)	C1C-O2-Ir	58.7(7)	F-C1-C3	77.0(16)
Ir-C1C'	1.829(17)	C3-F	1.52(2)	O2-Ir-O1	88.4(4)	C1C-O2-O1	126.3(10)	F-C1-F4AA	106.4(14)
Ir-C2C	1.802(14)	C1-C1'	1.95(3)	O2-Ir-O1'	88.4(4)	C1C-O2-C4	175.7(12)	O2-C4-O1	72.6(11)
Ir-C2C'	1.802(14)	C1-F4AA	1.344(16)	O2-Ir-O2'	133.4(6)	O1-C3-C2	59.9(9)	C3-C4-O1	56.8(9)
F2AA-F2AA'	0.59(2)	C1-F	1.29(2)	C1C-Ir-IR'	91.7(4)	C1-C3-C2	78.0(13)	C3-C4-O2	129.3(14)
F2AA-C1	1.346(17)	C4-C5	1.57(2)	C1C-IR'-IR''	91.7(4)	C1-C3-O1	137.7(17)	C5-C4-O1	168.3(13)
F2AA-C1'	1.723(19)	C5-C5'	1.26(4)	C1C-Ir- O1	136.2(6)	C4- C3-C2	123.1(14)	C5-C4-O2	109.5(16)
C2-O1	1.317(12)	C5-F1AA	1.437(16)	C1C-Ir- O1	93.0(5)	C4-C3-O1	63.3(11)	C5-C4- C3	120.3(19)
C2-O1'	1.317(12)	C5-F0AA	1.10(3)	C1C-Ir-O1	136.2(6)	C4-C3-C1	158.9(18)	C5-C5'-C4	172.0(11)
C2-C3	1.321(16)	C5-F3AA	1.43(3)	C1C-Ir-O1	93.0(5)	F4AA-C3-C2	101.1(12)	F1AA-C5-C4	117.3(13)
C2-C3'	1.321(16)	O1C-C1C	1.22(2)	C1C-Ir-O2	178.5(6)	F4AA-C3-O1	128.5(12)	F0AA-C5-C4	117.0(17)
C2-C1	1.557(16)	C1C-C2C	1.31(3)	C1C-Ir-O2	48.0(6)	F4AA-C3-C1	52.2(11)	F0AA-C5-F1AA	94.5(16)

Т а б л и ц а 35 (Продолжение)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
C2-C1'	1.557(16)	C1C-Ir-O2	48.0(6)	F4AA-C3- C4	117.6(13)	F3AA-C5-C4	122.5(17)
O1-O1'	1.527(19)	C1C-Ir-O2	178.5(6)	F-C3-C2	118.8(14)	F3AA-C5-F1AA	98.7(15)
O1-O2	1.587(13)	C1C-Ir-C1C'	130.5(10)	F-C3-O1	149.5(12)	F3AA-C5-F0AA	102(2)
O2C-C2C	1.165(19)	C2C-Ir-IR'	100.6(4)	F-C3-C1	55.9(13)	O2-C1C-Ir	73.3(8)
C2C-C2C	1.43(4)	C2C-IR'-IR''	100.6(4)	F-C3-C4	107.2(15)	O1C-C1C-Ir	165.9(12)
		C2C-Ir-O1	178.0(7)	F-C3-F4AA	81.9(8)	O1C-C1C-O2	103.1(14)
		C2C-Ir-O1'	135.0(8)	C2-C1-F2AA	109.5(12)	C2C-C1C-Ir	67.8(10)
		C2C-IR'-O1	178.0(7)	C2-C1-F2AA	92.6(10)	C2C-C1C-O2	139.8(15)
		O1-O1-Ir	68.4(2)	C3-C1-F2AA	164.2(18)	C2C-C1C-O1C	112.2(15)
		O1-O1'-C2	54.6(5)	C3'-C1-F2AA	148.4(15)	C1C-C2C-Ir	70.0(10)
		O2-O1-Ir	66.6(5)	C3-C1-C2	56.1(10)	O2C-C2C-Ir	175(2)
		O2-O1-C2	168.4(9)	C1'-C1-F2AA	42.3(6)	O2C-C2C-C1C	115(2)
		C3-O1-Ir	171.5(9)	C1-C1'-F2AA	59.6(8)	C2C-C2C-Ir	66.6(5)
		C3-O1-C2	60.2(8)	C1-C1'-C2	51.1(6)	C2C-C2C-C1C	136.4(8)
		C3-O1-O2'	109.5(10)	C1'-C1-C3	107.0(11)	C2C-C2C-O2C	108.4(17)
		C4-O1-Ir	115.8(11)	F4AA-C1- F2AA	93.7(13)	C5-F1AA-C5	51.9(16)
						C5-F0AA-C5	69(2)
						C5-F3AA-C5	52.3(18)
						C1-F4AA-C3	42.2(9)
						C1-F-C3	47.1(10)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , °
Ir1-O4	2.048(4)	O4-Ir1-O3	88.98(15)	F3-C7-C6	110.1(6)
Ir1-O3	2.052(4)	C1-Ir1-O4	179.2(2)	F2-C7-C6	111.2(6)
Ir1-C1	1.843(6)	C1-Ir1-O3	90.2(2)	F2-C7-F3	107.0(5)
Ir1-C2	1.843(6)	C2-Ir1-O4	90.6(2)	C3-C31-H31A	109.5
O4-C6	1.271(6)	C2-Ir1-O3	179.5(2)	C3-C31-H31B	109.5
O3-C4	1.270(6)	C2-Ir1-C1	90.1(3)	C3-C31-H31C	109.5
O1-C1	1.136(7)	C6-O4-Ir1	123.8(3)	H31A-C31-H31B	109.5
C5-H5	0.9500	C4-O3-Ir1	128.7(3)	H31A-C31-H31C	109.5
C5-C4	1.413(7)	C4-C5-H5	117.9	H31B-C31-H31C	109.5
C5-C6	1.377(7)	C6-C5-H5	117.9	C3-C32-H32A	109.5
O2-C2	1.137(7)	C6-C5-C4	124.2(5)	C3-C32-H32B	109.5
C4-C3	1.527(7)	O3-C4-C5	123.8(5)	C3-C32-H32C	109.5
C6-C7	1.530(8)	O3-C4-C3	115.8(4)	H32A-C32-H32B	109.5
C3-C31	1.516(9)	C5-C4-C3	120.3(4)	H32A-C32-H32C	109.5
C3-C32	1.519(9)	O1-C1-Ir1	179.1(5)	H32B-C32-H32C	109.5
C3-C33	1.523(10)	O4-C6-C5	130.4(5)	C3-C33-H33A	109.5
F1-C7	1.330(7)	O4-C6-C7	111.0(5)	C3-C33-H33B	109.5
F3-C7	1.342(9)	C5-C6-C7	118.5(5)	C3-C33-H33C	109.5
F2-C7	1.330(9)	O2-C2-Ir1	179.7(7)	H33A-C33-H33B	109.5
C31-H31A	0.9800	C31-C3-C4	107.2(5)	H33A-C33-H33C	109.5
C31-H31B	0.9800	C31-C3-C32	109.3(6)	H33B-C33-H33C	109.5
C31-H31C	0.9800	C31-C3-C33	108.9(7)		
C32-H32A	0.9800	C32-C3-C4	112.8(5)		
C32-H32B	0.9800	C32-C3-C33	109.5(7)		
C32-H32C	0.9800	C33-C3-C4	109.1(5)		
C33-H33A	0.9800	F1-C7-C6	113.5(5)		
C33-H33B	0.9800	F1-C7-F3	107.0(6)		
C33-H33C	0.9800	F1-C7-F2	107.7(6)		

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)btfac

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , °	Угол	ω , °	Угол	ω , °
Ir1-O1	2.054(2)	C6-C7	1.390(3)	O1-Ir1-C1O	92.79(9)	F3-C1-F1	106.9(2)	C2O-C1O-C8OA	136.7(4)
Ir1-O2	2.045(2)	C7-C8	1.382(4)	O1-Ir1-C2O	90.59(9)	F3-C1-F2	107.1(2)	C8O-C1O-Ir1	111.2(3)
Ir1-C1O	2.094(2)	C8-C9	1.388(4)	O1-Ir1-C5O	157.77(9)	F3-C1-C2	114.3(2)	C8OA-C1O-Ir1	112.0(3)
Ir1-C2O	2.098(2)	C9-C10	1.387(3)	O1-Ir1-C6O	162.66(9)	O1-C2-C1	111.3(2)	C1O-C2O-Ir1	70.33(14)
Ir1-C5O	2.091(3)	C1O-C2O	1.401(4)	O2-Ir1-O1	90.78(7)	O1-C2-C3	130.4(2)	C1O-C2O-C3O	136.7(4)
Ir1-C6O	2.096(3)	C1O-C8O	1.554(8)	O2-Ir1-C1O	158.54(9)	C3-C2-C1	118.3(2)	C1O-C2O-C3OA	110.9(4)
F1-C1	1.339(3)	C1O-C8OA	1.533(7)	O2-Ir1-C2O)	162.09(10)	C2-C3-C4	125.1(2)	C3O-C2O-Ir1	108.5(3)
F2-C1	1.338(3)	C2O-C3O	1.529(7)	O2-Ir1-C5O	89.64(8)	O2-C4-C3	124.6(2)	C3OA-C2O-Ir1	113.1(3)
F3-C1	1.323(3)	C2O-C3OA	1.562(7)	O2-Ir1-C6O	88.01(9)	O2-C4-C5	114.4(2)	C4O-C3O-C2O	111.7(4)
O1-C2	1.282(3)	C3O-C4O	1.511(7)	C1O-Ir1-C2O	39.06(11)	C3-C4-C5	121.0(2)	C3O-C4O-C5O	112.8(3)
O2-C4	1.272(3)	C4O-C5O	1.516(4)	C1O-Ir1-C6O	82.33(10)	C6-C5-C4	122.8(2)	C3OA-C4O-C5O	114.6(3)
C1-C2	1.526(3)	C4O-C3OA	1.475(7)	C5O-Ir1-C1O	94.90(11)	C10-C5-C4	118.3(2)	C4O-C5O-Ir1	112.66(18)
C2-C3	1.378(3)	C5O-C6O	1.417(4)	C5O-Ir1-C2O	82.43(10)	C10-C5-C6	118.9(2)	C6O-C5O-Ir1	70.44(15)
C3-C4	1.409(3)	C6O-C7O	1.514(4)	C5O-Ir1-C6O	39.55(10)	C7-C6-C5	120.2(2)	C6O-C5O-C4O	124.3(3)
C4-C5	1.493(3)	C7O-C8O	1.438(8)	C6O-Ir1-C2O	95.85(11)	C8-C7-C6	120.0(2)	C5O-C6O-Ir1	70.01(15)
C5-C6	1.401(4)	C7O-C8OA	1.548(7)	C2-O1-Ir1	122.05(15)	C7-C8-C9	120.4(2)	C5O-C6O-C7O	124.1(2)
C5-C1O	1.392(3)			C4-O2-Ir1	127.08(15)	C10-C9-C8	119.6(3)	C7O-C6O-Ir1	112.71(18)
				F1-C1-C2	110.7(2)	C9-C10-C5	120.8(3)	C6O-C7O-C8OA	114.9(3)
				F2-C1-F1	106.5(2)	C2O-C1O-Ir1	70.61(15)	C8O-C7O-C6O	112.7(4)
				F2-C1-C2	110.9(2)	C2O-C1O-C8O	112.3(3)	C7O-C8O-C1O	114.9(5)
								C4O-C3OA-C2O	111.8(4)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(dpm)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Ir(1)-O(1) ¹	2.033(3)	C(2)-C(3)	1.398(5)	O(1) ¹ -Ir(1)-O(1)	90.09(17)	C(5)-Ir(1)-C(5) ²	82.7(3)	C(3)-C(4)-C(7) ³	107.1(3)
Ir(1)-O(1)	2.033(3)	C(3)-C(4)	1.537(6)	O(1)-Ir(1)-C(5) ²	90.46(16)	C(5) ² -Ir(1)-C(5) ¹	38.9(3)	C(3)-C(4)-C(7)	107.1(3)
Ir(1)-C(5) ²	2.087(3)	C(4)-C(6)	1.526(10)	O(1)-Ir(1)-C(5) ³	160.52(14)	C(5) ³ -Ir(1)-C(5) ¹	82.7(3)	C(6)-C(4)-C(3)	113.8(5)
Ir(1)-C(5) ³	2.087(3)	C(4)-C(7)	1.538(6)	O(1)-Ir(1)-C(5)	160.52(14)	C(5)-Ir(1)-C(5) ¹	95.4(2)	C(6)-C(4)-C(7)	109.3(3)
Ir(1)-C(5) ¹	2.087(3)	C(4)-C(7) ³	1.538(6)	O(1) ¹ -Ir(1)-C(5) ³	90.47(16)	C(5)-Ir(1)-C(5) ³	38.9(3)	C(6)-C(4)-C(7) ³	109.3(3)
Ir(1)-C(5)	2.087(3)	C(5)-C(5) ³	1.392(10)	O(1) ¹ -Ir(1)-C(5)	90.47(16)	C(3)-O(1)-Ir(1)	126.4(2)	C(7)-C(4)-C(7) ³	110.2(6)
O(1)-C(3)	1.274(5)	C(5)-C(8)	1.492(8)	O(1)-Ir(1)-C(5) ¹	90.46(16)	C(3)-C(2)-C(3) ¹	126.4(5)	C(5) ³ -C(5)-Ir(1)	70.53(14)
C(2)-C(3) ¹	1.398(5)	C(8)-C(8) ²	1.515(12)	O(1) ¹ -Ir(1)-C(5) ²	160.52(14)	O(1)-C(3)-C(2)	125.4(4)	C(5) ³ -C(5)-C(8)	123.8(3)
				O(1) ¹ -Ir(1)-C(5) ¹	160.52(14)	O(1)-C(3)-C(4)	113.1(4)	C(8)-C(5)-Ir(1)	113.3(4)
				C(5) ³ -Ir(1)-C(5) ²	95.4(2)	C(2)-C(3)-C(4)	121.5(4)	C(5)-C(8)-C(8) ²	114.6(3)

¹1-x,+y,1/2-z; ²1-x,+y,+z; ³+x,+y,1/2-z

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(tfac)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Ir1-O1	2.046(3)	C1-C8	1.408(6)	O1-Ir1-O2	90.81(10)	C10-O1-Ir1-	122.8(2)	C1-C8-Ir1	70.0(2)
Ir1-O2	2.057(2)	C2-C3	1.494(6)	O1-Ir1-C1	88.83(13)	C12-O2-Ir1-	125.6(2)	C1-C8-C7	122.6(4)
Ir1-C1	2.091(3)	C3-C4	1.528(6)	O1-Ir1-C4	159.15(16)	C2-C1-Ir1-	111.7(3)	C7-C8-Ir1	113.5(3)
Ir1-C4	2.093(4)	C4-C5	1.394(7)	O1-Ir1-C5	161.87(16)	C8-C1-Ir1-	70.8(2)	F1-C9-C10	114.1(4)
Ir1-C5	2.089(4)	C5-C6	1.513(7)	O1-Ir1-C8	92.57(15)	C8-C1-C2-	125.2(4)	F2-C9-F1	105.5(4)
Ir1-C8	2.102(4)	C6-C7	1.496(7)	O2-Ir1-C1	160.06(15)	C3-C2-C1-	113.8(4)	F2-C9-C10	111.2(4)
F1-C9	1.317(5)	C7-C8	1.519(7)	O2-Ir1-C4	91.13(14)	C2-C3-C4-	113.0(4)	F3-C9-F1	107.2(4)
F2-C9	1.315(6)	C9-C10	1.526(5)	O2-Ir1-C5	88.86(14)	C3-C4-Ir1-	113.4(3)	F3-C9-F2	107.0(4)
F3-C9	1.304(5)	C10-C11	1.367(5)	O2-Ir1-C8	160.59(15)	C5-C4-Ir1	70.4(2)	F3-C9-C10	111.4(3)
O1-C10	1.279(4)	C11-C12	1.399(6)	C1-Ir1-C4	82.38(16)	C5-C4-C3	122.5(4)	O1-C10-C9	111.4(3)
O2-C12	1.269(4)	C12-C13	1.504(5)	C1-Ir1-C8	39.24(17)	C4-C5-Ir1	70.7(2)	O1-C10-C11	129.4(4)
C1-C2	1.512(6)			C4-Ir1-C8	92.47(17)	C4-C5-C6	125.5(4)	C11-C10-C9	119.1(4)
				C5-Ir1-C1	97.56(16)	C6-C5-Ir1	112.0(3)	C10-C11-C12	125.8(3)
				C5-Ir1-C4	38.95(18)	C7-C6-C5	113.5(4)	O2-C12-C11	125.5(3)
				C5-Ir1-C8	82.05(18)	C6-C7-C8	113.2(4)	O2-C12-C13	115.6(4)
								C11-C12-C13	118.9(4)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(ptac)

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , °	Угол	ω , °	Угол	ω , °
Ir1-O2A	2.0492(16)	C10B-C9B	1.528(3)	O2A-Ir1-C1A	91.62(9)	C11A-C12A-C13A	120.7(2)	C7A-C6A-Ir1	111.4(2)
Ir1-O1A	2.0475(17)	C2B-C1B	1.414(4)	O2A-Ir1-C5A	160.46(9)	O2B-C12B-C13B	115.8(2)	C10B-C11B-C12B	125.3(2)
Ir1-C1A	2.102(3)	C2B-C3B	1.506(4)	O2A-Ir1-C6A	160.31(10)	O2B-C12B-C11B	124.1(2)	C6B-C5B-Ir2	69.8(25)
Ir1-C5A	2.107(2)	C13B-C19B	1.520(6)	O2A-Ir1-C2A	88.05(8)	C11B-C12B-C13B	120.0(2)	C6B-C5B-C4B	123.4(3)
Ir1-C6A	2.095(3)	C13B-C18B	1.574(6)	O1A-Ir1-O2A	90.49(7)	O1A-C10A-C11A	130.2(2)	C4B-C5B-Ir2	113.5(2)
Ir1-C2A	2.094(2)	C13B-C17B	1.499(6)	O1A-Ir1-C1A	161.35(10)	O1A-C10A-C9A	110.9(2)	C5A-C4A-C3A	111.8(2)
Ir2-O2B	2.0554(17)	C13B-C16B	1.577(10)	O1A-Ir1-C5A	92.29(9)	C11A-C10A-C9A	118.9(2)	C12A-C13A-C15A	111.8(2)
Ir2-O1B	2.0516(17)	C13B-C14B	1.485(9)	O1A-Ir1-C6A	89.24(9)	C6A-C5A-Ir1	70.00(15)	C12A-C13A-C14A	107.0(2)
Ir2-C2B	2.094(3)	C13B-C15B	1.537(8)	O1A-Ir1-C2A	159.49(9)	C6A-C5A-C4A	122.5(3)	C12A-C13A-C16A	109.5(2)
Ir2-C5B	2.104(3)	F3A-C9A	1.315(3)	C1A-Ir1-C5A	91.89(11)	C4A-C5A-Ir1	113.47(18)	C15A-C13A-C14A	109.2(2)
Ir2-C6B	2.090(3)	F1A-C9A	1.332(3)	C6A-Ir1-C1A	82.60(11)	O1B-C10B-C11B	130.1(2)	C16A-C13A-C15A	109.8(2)
Ir2-C1B	2.103(2)	C6A-C7A	1.508(4)	C6A-Ir1-C5A	39.14(11)	O1B-C10B-C9B	111.3(2)	C16A-C13A-C14A	109.5(2)
O2B-C12B	1.266(3)	F3B-C9B	1.307(3)	C2A-Ir1-C1A-	39.15(10)	C11B-C10B-C9B	118.6(2)	C5B-C6B-Ir2	70.9(2)
O2A-C12A	1.271(3)	C5B-C6B	1.409(4)	C2A-Ir1-C5A	82.62(10)	C1B-C2B-Ir2	70.68(15)	C5B-C6B-C7B	124.9(3)
O1A-C10A	1.278(3)	C5B-C4B	1.519(4)	C2A-Ir1-C6A-	98.89(11)	C1B-C2B-C3B	125.2(3)	C7B-C6B-Ir2	111.3(2)
O1B-C10B	1.276(3)	C4A-C3A	1.527(4)	O2B-Ir2-C2B	89.50(9)	C3B-C2B-Ir2	112.5(2)	C1A-C2A-Ir1	70.7(2)
C1A-C2A	1.406(4)	C13A-C15A	1.533(4)	O2B-Ir2-C5B	161.65(9)	C10A-C11A-C12A	125.4(2)	C1A-C2A-C3A	125.3(2)
C1A-C8A	1.526(4)	C13A-C14A	1.546(4)	O2B-Ir2-C6B	159.02(9)	C12B-C13B-C18B	109.4(3)	C3A-C2A-Ir1	110.8(2)
C12A-C11A	1.416(3)	C13A-C16A	1.532(4)	O2B-Ir2-C1B	90.76(9)	C12B-C13B-C16B	108.2(4)	F3B-C9B-C10B	111.3(2)
C12A-C13A	1.523(3)	C6B-C7B	1.516(4)	O1B-Ir2-O2B	90.42(7)	C12B-C13B-C15B	108.9(3)	F3B-C9B-F1B	105.4(3)
C12B-C13B	1.525(3)	C2A-C3A	1.518(4)	O1B-Ir2-C2B	160.06(10)	C19B-C13B-C12B	113.3(3)	F1B-C9B-C10B	114.1(2)
C12B-C11B	1.420(3)	C9B-F1B	1.317(3)	O1B-Ir2-C5B	92.11(9)	C19B-C13B-C18B	107.3(3)	F2B-C9B-C10B	112.2(2)
C10A-C11A	1.373(3)	C9B-F2B	1.295(4)	O1B-Ir2-C6B	89.34(9)	C19B-C13B-C16B	84.3(4)	F2B-C9B-F3B	106.1(3)
C10A-C9A	1.525(3)	C1B-C8B	1.518(4)	O1B-Ir2-C1B	160.56(10)	C19B-C13B-C15B	23.8(3)	F2B-C9B-F1B	107.1(3)
F2A-C9A	1.325(3)	C8A-C7A	1.524(5)	C2B-Ir2-C5B	82.00(11)	C18B-C13B-C16B	131.5(5)	C2B-C1B-Ir2	70.0(1)
C5A-C6A	1.408(4)	C3B-C4B	1.500(5)	C2B-Ir2-C1B	39.36(11)	C17B-C13B-C12B	107.2(3)	C2B-C1B-C8B	121.9(3)

Т а б л и ц а 40. (Продолжение)

СВЯЗЬ	$d, \text{Å}$	СВЯЗЬ	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
C5A-C4A	1.517(4)	C6B-Ir2-C2B	97.73(11)	C17B-C13B-C19B	111.4(4)	C8B-C1B-Ir2	112.8(2)
C10B-C11B	1.375(3)	C6B-Ir2-C5B	39.26(11)	C17B-C13B-C18B	108.2(4)	F2A-C9A-C10A	111.3(2)
C7B-C8B	1.493(5)	C6B-Ir2-C5B	39.26(11)	C17B-C13B-C16B	30.2(4)	F2A-C9A-F1A	106.2(3)
		C6B-Ir2-C1B	82.71(11)	C17B-C13B-C15B	132.4(4)	F3A-C9A-C10A	111.7(2)
		C1B-Ir2-C5B	92.85(11)	C14B-C13B-C12B	113.0(4)	F3A-C9A-F2A	106.7(2)
		C12B-O2B-Ir2	127.24(16)	C14B-C13B-C19B	123.7(5)	F3A-C9A-F1A	107.3(3)
		C12A-O2A-Ir1	127.36(15)	C14B-C13B-C18B	25.9(4)	F1A-C9A-C10A	113.2(2)
		C10A-O1A-Ir1	122.56(15)	C14B-C13B-C17B	82.9(5)	C2A-C3A-C4A	112.9(2)
		C10B-O1B-Ir2	122.69(16)	C14B-C13B-C16B	109.4(5)	C7A-C8A-C1A	112.6(2)
		C2A-C1A-Ir1	70.12(15)	C14B-C13B-C15B	109.5(5)	C4B-C3B-C2B	113.7(3)
		C2A-C1A-C8A	123.4(2)	C15B-C13B-C18B	87.8(4)	C6A-C7A-C8A	112.7(2)
		C8A-C1A-Ir1	113.00(19)	C15B-C13B-C16B	107.6(5)	C8B-C7B-C6B	113.9(2)
		O2A-C12A-C11A	123.9(2)	C5A-C6A-Ir1	70.86(15)	C3B-C4B-C5B	113.5(2)
		O2A-C12A-C13A	115.4(2)	C5A-C6A-C7A	125.6(3)	C7B-C8B-C1B	113.7(2)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(zis1)

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , °	Угол	ω , °	Угол	ω , °
Ir1-O2B	2.0454(15)	Ir2-O2A	2.0459(15)	O2B-Ir1-C5B	88.89(8)	O1B-C10B-C11B	126.6(2)	C14B-C13B-C12B	108.6(2)
Ir1-O1B	2.0374(16)	Ir2-O1A	2.0340(16)	O2B-Ir1-C6B	93.29(8)	C11B-C10B-C9B	121.15(19)	C16B-C13B-C15B	110.0(2)
Ir1-C5B	2.096(2)	Ir2-C6A	2.093(2)	O2B-Ir1-C1B	160.74(8)	C8B-C1B-Ir1	112.25(16)	C16B-C13B-C14B	108.8(2)
Ir1-C6B	2.107(3)	Ir2-C5A	2.106(2)	O2B-Ir1-C2B	159.53(8)	C2B-C1B-Ir1	70.49(13)	C16B-C13B-C12B	113.4(2)
Ir1-C1B	2.086(2)	Ir2-C1A	2.088(2)	O1B-Ir1-O2B	90.38(6)	C2B-C1B-C8B	124.9(2)	O2A-Ir2-C6A	87.81(8)
Ir1-C2B	2.096(2)	Ir2-C2A	2.089(2)	O1B-Ir1-C5B	159.21(9)	C10B-C11B-C12B	126.2(2)	O2A-Ir2-C5A	93.72(8)
O2B-C12B	1.281(3)	O5-C8A	1.431(3)	O1B-Ir1-C6B	161.23(9)	C3B-C2B-Ir1	113.85(16)	O2A-Ir2-C1A	157.90(9)
O1B-C10B	1.286(3)	O5-C18A	1.420(3)	O1B-Ir1-C1B	88.02(8)	C1B-C2B-Ir1	69.77(13)	O2A-Ir2-C2A	162.49(9)
O3B-C19B	1.419(3)	O2A-C11A	1.274(3)	O1B-Ir1-C2B	90.95(8)	C1B-C2B-C3B	123.5(2)	O1A-Ir2-O2A	90.36(6)
O3B-C9B	1.435(3)	O1A-C9A	1.292(3)	C5B-Ir1-C6B	39.43(10)	O2B-C12B-C11B	125.35(19)	O1A-Ir2-C6A	160.25(9)
C5B-C6B	1.418(4)	C6A-C5A	1.410(4)	C1B-Ir1-C5B)	99.28(9)	O2B-C12B-C13B	112.70(18)	O1A-Ir2-C5A	160.43(9)
C5B-C4B	1.515(4)	C6A-C7A	1.520(4)	C1B-Ir1-C6B	82.47(10)	C11B-C12B-C13B	121.92(19)	O1A-Ir2-C1A	91.57(8)
C3B-C2B	1.524(3)	C12A-C14A	1.533(4)	C1B-Ir1-C2B	39.73(10)	C5B-C4B-C3B	113.1(2)	O1A-Ir2-C2A	88.28(8)
C3B-C4B	1.534(4)	C12A-C11A	1.540(3)	C2B-Ir1-C5B	82.71(9)	C13A-C12A-C15A	109.6(2)	C6A-Ir2-C5A	39.3(1)
C17B-C9B	1.535(4)	C12A-C13A	1.520(3)	C2B-Ir1-C6B	91.99(9)	C15A-C12A-C11A	108.27(19)	C1A-Ir2-C6A	83.0(1)
C6B-C7B	1.531(3)	C12A-C15A	1.538(4)	C12B-O2B-Ir1	126.04(14)	C6A-C5A-Ir2	69.89(14)	C1A-Ir2-C5A	91.8(1)
C15B-C13B	1.530(4)	C16A-C8A	1.538(4)	C10B-O1B-Ir1	125.08(14)	C6A-C5A-C4A	121.4(2)	C1A-Ir2-C2A	39.6(1)
C7B-C8B	1.539(4)	C5A-C4A	1.535(4)	C19B-O3B-C9B	115.0(2)	C4A-C5A-Ir2	113.40(17)	C2A-Ir2-C6A	99.20(9)
C8B-C1B	1.513(4)	C10A-C9A	1.390(3)	C6B-C5B-Ir1	70.68(14)	C9A-C10A-C11A	126.2(2)	C2A-Ir2-C5A	82.1(1)
C14B-C13B	1.532(3)	C10A-C11A	1.405(3)	C6B-C5B-C4B	124.0(2)	C6A-C7A-C10	112.8(2)	C18A-O5-C8A	114.9(2)
C9B-C10B	1.534(3)	C7A-C10	1.527(4)	C4B-C5B-Ir1	111.78(16)	O5-C8A-C16A	103.9(2)	C11A-O2A-Ir2	126.1(1)
C9B-C18B	1.522(3)	C8A-C9A	1.532(3)	C2B-C3B-C4B	112.31(19)	O5-C8A-C9A	111.71(17)	C9A-O1A-Ir2	125.0(1)
C16B-C13B	1.521(3)	C8A-C17A	1.519(3)	C5B-C6B-Ir1	69.89(14)	O5-C8A-C17A	113.0(2)	C5A-C6A-Ir2	70.9(1)
C10B-C11B	1.396(3)	C1A-C2A	1.415(4)	C5B-C6B-C7B	121.4(2)	C9A-C8A-C16A	107.0(2)	C5A-C6A-C7A	123.5(2)
C1B-C2B	1.421(4)	C1A-C10	1.524(4)	C7B-C6B-Ir1	113.30(16)	C17A-C8A-C16A	109.5(2)	C7A-C6A-Ir2	111.8(2)
C11B-C12B	1.398(3)	C2A-C3A	1.513(4)	C6B-C7B-C8B	111.7(2)	C17A-C8A-C9A	111.3(2)	C2A-C1A-Ir2	70.23(13)
C12B-C13B	1.539(3)	C3A-C4A	1.520(4)	C1B-C8B-C7B	111.8(2)	O1A-C9A-C10A-	126.5(2)	C2A-C1A-C10	123.8(2)
				O3B-C9B-C17B	103.9(2)	O1A-C9A-C8A	112.25(18)	C10-C1A-Ir2	113.49(17)
				O3B-C9B-C10B	111.45(17)	C10A-C9A-C8A	121.21(19)	C1A-C2A-Ir2	70.15(13)

Т а б л и ц а 41 (Продолжение)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$
O3B-C9B-C18B	112.8(2)	O2A-C11A-C12A	114.92(18)	C1A-C2A-C3A	124.5(2)
C10B-C9B-C17B	106.8(2)	O2A-C11A-C10A	125.24(19)	C3A-C2A-It2	112.40(16)
C18B-C9B-C17B	110.1(2)	C10A-C11A-C12A	119.83(19)	C2A-C3A-C4A	112.2(2)
C18B-C9B-C10B	111.4(2)	C15B-C13B-C14B	109.1(2)	C3A-C4A-C5A	111.7(2)
O1B-C10B-C9B	112.19(17)	C15B-C13B-C12B	106.91(19)	C1A-C1O-C7A	113.1(2)
C14A-C12A-C11A	110.2(2)	C13A-C12A-C14A	109.4(2)	C13A-C12A-C11A	110.34(18)
C14A-C12A-C15A	109.0(2)				

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(Mei-acac)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Ir1–O1	2.0280(17)	C1–C2	1.413(4)	O1–Ir1–N1	91.26(7)	C7–C–Ir1	114.06(16)
Ir1–N1	–2.076(2)	C1–C8	1.518(4)	O1–Ir1–C6	162.10(9)	C2–C1–Ir1	71.19(14)
Ir1–C6	2.112(2)	C2–C3	1.523(4)	O1–Ir1–C1	84.80(8)	C2–C1–C8	123.4(2)
Ir1–C1	2.116(2)	C5–C4	1.510(4)	O1–Ir1–C2	86.42(9)	C8–C1–Ir1	112.21(17)
Ir1–C2	2.132(2)	C7–C8	1.530(4)	O1–Ir1–C5	156.12(9)	C1–C2–Ir1	69.95(14)
Ir1–C5	2.098(2)	C4–C3	1.543(4)	N1–Ir1–C6	96.24(9)	C1–C2–C3	122.1(2)
O1–C10	1.294(3)	C11–C12	1.415(3)	N1–Ir1–C1	156.69(9)	C3–C2–Ir1	114.26(17)
N1–C12	1.330(3)	C11–C10	1.372(4)	N1–Ir1–C2	163.92(9)	C6–C5–Ir1	70.96(14)
N1–C14	1.478(3)	C12–C13	1.509(3)	N1–Ir1–C5	95.04(9)	C6–C5–C4	124.8(2)
C6–C5	1.411(4)	C10–C9	1.501(3)	C6–Ir1–C1	81.89(10)	C4–C5–Ir1	113.18(16)
C6–C7	1.537(3)			C6–Ir1–C2	90.64(10)	C8–C7–C6	112.2(2)
				C1–Ir1–C2	38.86(10)	C5–C4–C3	112.1(2)
				C5–Ir1–C6	39.16(10)	C1–C8–C7	112.8(2)
				C5–Ir1–C1	97.81(10)	C2–C3–C4	111.4(2)
				C5–Ir1–C2	81.17(10)	C10–C11–C12	128.3(2)
				C10–O1–Ir1	126.51(16)	N1–C12–C11	124.9(2)
				C12–N1–Ir1	123.54(17)	N1–C12–C13	119.8(2)
				C12–N1–C14	115.1(2)	C11–C12–C13	115.4(2)
				C14–N1–Ir1	121.38(16)	O1–C10–C11	125.4(2)
				C5–C6–Ir1	69.89(14)	O1–C10–C9	113.7(2)
				C5–C6–C7	122.1(2)	C11–C10–C9	120.9(2)

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(*i*-асас)

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , °	Угол	ω , °	Угол	ω , °
Ir1-O1	2.023(6)	Ir2-O2	2.043(6)	O1-Ir1-N1	90.3(2)	O2-Ir2-C6B	160.8(3)	C6A-C5A-C4A	124.5(9)
Ir1-N1	2.031(6)	Ir2-N2	2.012(7)	O1-Ir1-C6A	165.2(4)	O2-Ir2-C5B	158.9(3)	C4A-C5A-Ir1	113.3(7)
Ir1-C6A	2.112(9)	Ir2-C6B	2.073(9)	O1-Ir1-C5A	155.6(4)	O2-Ir2-C2B	91.7(3)	C3A-C4A-C5A	114.9(10)
Ir1-C5A	2.074(9)	Ir2-C5B	2.089(9)	O1-Ir1-C2A	88.2(3)	O2-Ir2-C1B	88.4(3)	C4A-C3A-C2A	115.0(9)
Ir1-C2A	2.107(8)	Ir2-C2B	2.140(10)	O1-Ir1-C1A	91.8(3)	N2-Ir2-O2	89.9(3)	C3A-C2A-Ir1	112.9(6)
Ir1-C1A	2.115(7)	Ir2-C1B	2.080(9)	N1-Ir1-C6A	91.4(3)	N2-Ir2-C6B	92.6(3)	C1A-C2A-Ir1	71.1(5)
O1-C10A	1.305(10)	O2-C10B	1.296(12)	N1-Ir1-C5A	92.4(3)	N2-Ir2-C5B	91.2(4)	C1A-C2A-C3A	122.5(9)
N1-C12A	1.331(10)	N2-C12B	1.305(11)	N1-Ir1-C2A	162.3(3)	N2-Ir2-C2B	162.9(3)	C2A-C1A-Ir1	70.4(5)
C13A-C12A	1.504(10)	C13B-C12B	1.520(12)	N1-Ir1-C1A	159.2(4)	N2-Ir2-C1B	158.2(3)	C2A-C1A-C8A	123.9(9)
C12A-C11A	1.392(12)	C12B-C11B	1.404(12)	C6A-Ir1-C1A	81.5(3)	C6B-Ir2-C5B	40.1(4)	C8A-C1A-Ir1	112.1(6)
C11A-C10A	1.398(12)	C11B-C10B	1.376(12)	C5A-Ir1-C6A	39.0(5)	C6B-Ir2-C2B	91.6(4)	C7A-C8A-C1A	116.5(8)
C10A-C9A	1.501(12)	C10B-C9B	1.501(12)	C5A-Ir1-C2A	81.9(4)	C6B-Ir2-C1B	82.3(4)	C8A-C7A-C6A	116.0(9)
C6A-C5A	1.397(16)	C6B-C5B	1.428(13)	C5A-Ir1-C1A	94.2(3)	C5B-Ir2-C2B	81.3(4)	C6B-C5B-C4B	124.0(9)
C6A-C7A	1.519(13)	C6B-C7B	1.520(13)	C2A-Ir1-C6A	94.5(4)	C1B-Ir2-C5B	98.1(4)	C4B-C5B-Ir2	113.4(7)
C5A-C4A	1.509(15)	C5B-C4B	1.492(15)	C2A-Ir1-C1A	38.5(4)	C1B-Ir2-C2B	38.9(3)	C5B-C4B-C3B	114.1(8)
C4A-C3A	1.472(16)	C4B-C3B	1.524(14)	C10A-O1-Ir1	126.9(6)	C10B-O2-Ir2	125.6(5)	C4B-C3B-C2B	111.7(8)
C3A-C2A	1.498(14)	C3B-C2B	1.524(15)	C12A-N1-Ir1	126.0(6)	C12B-N2-Ir2	127.8(6)	C3B-C2B-Ir2	113.7(6)
C2A-C1A	1.391(14)	C2B-C1B	1.405(12)	N1-C12A-C13A	117.5(8)	N2-C12B-C13B	119.2(8)	C1B-C2B-Ir2	68.3(5)
C1A-C8A	1.508(13)	C1B-C8B	1.506(15)	N1-C12A-C11A	125.0(7)	N2-C12B-C11B	123.5(8)	C1B-C2B-C3B	123.1(10)
C8A-C7A	1.421(13)	C8B-C7B	1.526(14)	C11A-C12A-C13A	117.5(8)	C11B-C12B-C13B	117.3(8)	C2B-C1B-Ir2	72.9(5)
				C12A-C11A-C10A	126.5(8)	C10B-C11B-C12B	127.1(9)	C2B-C1B-C8B	123.1(10)
				O1-C10A-C11A	125.1(8)	O2-C10B-C11B	125.9(8)	C8B-C1B-Ir2	112.7(7)
				O1-C10A-C9A	114.4(8)	O2-C10B-C9B	114.3(8)	C1B-C8B-C7B	112.9(8)
				C11A-C10A-C9A	120.4(8)	C11B-C10B-C9B	119.7(9)	C6B-C7B-C8B	112.0(8)
				C5A-C6A-Ir1	69.0(5)	C5B-C6B-Ir2	70.6(5)		
				C5A-C6A-C7A	122.6(10)	C5B-C6B-C7B	122.3(9)		
				C7A-C6A-Ir1	112.2(7)	C7B-C6B-Ir2	114.7(6)		
				C6A-C5A-Ir1	72.0(6)	C6B-C5B-Ir2	69.3(5)		

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре Ir(cod)(Mei-tfac)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Ir1-O1	2.0314(14)	C8-C9	1.537(3)	O1-Ir1-N1	91.30(6)	C14-C13-C12	112.11(16)
Ir1-N1	2.0867(17)	C8-C7	1.516(3)	O1-Ir1-C14	162.49(7)	C10-C11-Ir1	70.74(11)
Ir1-C14	2.1217(19)	C9-C10	1.524(3)	O1-Ir1-C11	84.91(7)	C10-C11-C12	123.98(18)
Ir1-C11	2.120(2)	C14-C13	1.518(3)	O1-Ir1-C7	154.78(7)	C12-C11-Ir1	112.87(13)
Ir1-C7	2.0987(19)	C14-C7	1.427(3)	O1-Ir1-C10	85.21(7)	F2-C5-F1	106.63(16)
Ir1-C10	2.125(2)	C13-C12	1.539(3)	N1-Ir1-C14	98.06(7)	F2-C5-F3	106.51(18)
F2-C5	1.330(2)	C11-C10	1.413(3)	N1-Ir1-C11	158.94(7)	F2-C5-C4	112.13(16)
F1-C5	1.343(2)	C11-C12	1.513(3)	N1-Ir1-C7	93.96(7)	F1-C5-C4	113.84(18)
F3-C5	1.340(2)	C5-C4	1.521(3)	N1-Ir1-C10	161.43(7)	F3-C5-F1	106.44(16)
O1-C4	1.286(2)	C4-C3	1.359(3)	C14-Ir1-C10	90.33(8)	F3-C5-C4	110.84(16)
N1-C6	1.480(2)	C1-C2	1.511(3)	C11-Ir1-C14	81.04(8)	O1-C4-C5	111.27(18)
N1-C2	1.318(2)	C3-C2	1.431(3)	C11-Ir1-C10	38.87(8)	O1-C4-C3	129.12(18)
				C7-Ir1-C14	39.51(8)	C3-C4-C5	119.59(17)
				C7-Ir1-C11	98.26(8)	C8-C7-Ir1	111.84(14)
				C7-Ir1-C10	81.99(8)	C14-C7-Ir1	71.12(11)
				C4-O1-Ir1	124.05(13)	C14-C7-C8	123.60(19)
				C6-N1-Ir1	120.83(12)	C4-C3-C2	126.46(18)
				C2-N1-Ir1	123.93(13)	N1-C2-C1	120.45(18)
				C2-N1-C6	115.24(17)	N1-C2-C3	124.47(18)
				C7-C8-C9	113.10(17)	C3-C2-C1	115.07(17)
				C10-C9-C8	111.63(17)	C9-C10-Ir1	113.89(14)
				C13-C14-Ir1	114.60(13)	C11-C10-Ir1	70.38(11)
				C7-C14-Ir1	69.38(11)	C11-C10-C9	123.26(18)
				C7-C14-C13	122.37(19)	C11-C12-C13	111.83(17)

Характеристики ПХ и упаковки проанализированных комплексов Со(II) и Со(III)

Формула	G	Ω	K _{pack} , %	КО	Объединение	Упаковка
Co(acac) ₃	0.70	0.017	65.5	Октаэдр	Нет	Гекс*
Co(dpm) ₃ ¹	0.76	0.002	57.1	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(dpm) ₃ ²	0.77	0.002	60.7	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(dbm) ₃ ¹	0.61	0.001	64.2	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(dbm) ₃ ²	0.61	0.010	64.4	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(tfac) ₃	0.71	0.025	63.4	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(ba) ₃	0.65	0.065	63.0	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(btfac) ₃	0.65	0.003	65.6	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(tfac) ₂ (acac)	0.73	0.031	64.2	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(pda)(hfac) ₂	0.70 0.69*	0.031 0.050*	61.89	Октаэдр	Димер*	Гекс
Co(pda)(dpm) ₂	0.75 0.73*	0.030 0.060*	60.39	Октаэдр	Димер*	Гекс
Co(en)(dbm) ₂	0.66	0.060	59.87	Октаэдр	Цепь	Квадр
Co(tmeda)(acac) ₂	0.78	0.005	61.48	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(teeda)(acac) ₂	0.80	0	59.56	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(dmeda)(thtf) ₂	0.73 0.72*	0.120 0.067*	61.89	Октаэдр	Димер*	Гекс
Co(tmeda)(thtf) ₂	0.75	0.006	60.39	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(tmeda)(hfac) ₂	0.79	0.011	66.52	Октаэдр	Нет	Гекс
Co(Mei-dpm) ₂	0.73	0.068	63.10	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(Mei-acac) ₂	0.75	0.078	64.80	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(MeiMei-acac) ₂	0.75	0.051	65.14	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co[dmpda(acac) ₂]	0.79	0.070	61.85	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(tfEti-hfac) ₂	0.76	0.044	59.56	Тетраэдр	Нет	Квадр
Co(pToli-ba) ₂	0.65	0.034	61.89	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(Ar1i-ba) ₂	0.71	0.030	60.39	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(Ar2i-ba) ₂	0.67	0.085	66.52	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(Ar3i-ba) ₂	0.70	0.164	61.89	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(Ar4i-ba) ₂	0.65	0.036	60.39	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(Phi-ba) ₂	0.68	0.033	66.52	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(dpm) ₂	0.69	0.064	59.21	Тетраэдр	Нет	Гекс
Co(i-dpm) ₂	0.72	0.095	61.48	Квадрат	Слой	Паркет
Co[en(ba) ₂]	0.70	0.164	69.18	Квадрат	Стопки	Гекс
Co[en(dphac) ₂]	0.63	0.152	64.42	Квадрат	Стопки	Квадр
Co(ii-pbm) ₂	0.68	0.157	63.81	Квадрат	Стопки	Квадр
Co(ii-Mesac) ₂	0.66	0.296	67.26	Квадрат	Стопки	Квадр
Co(Ar5ii-pbm) ₂	0.73	0.052	64.67	Квадрат	Нет	Гекс

* Упаковки: Гекс-гексагональная, Квадр-квадратная, Паркет-паркетная.

Характеристики ПХ и упаковки проанализированных комплексов $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{Ir}(\text{cod})\text{L}$

Формула	G	Ω	$K_{\text{раск}}, \%$	КО	Объединение	Упаковка
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{btfac})$	0.74	0.152	67.8	Квадрат	Стопки	Соты
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})$	–	–	68.3	Квадр	Стопки	Гекс
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ptac})$	0.75	0.097	66.7	Квадр	Стопки	Квадр
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{dpm})$	0.75	0.081	64.1	Квадр	Стопки	Гекс
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$	0.77	0.126	68.2	Квадр	Стопки	Гекс
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpm})$	0.78	0.059	59.8	Квадр	Стопки	Гекс
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{btfac})$	0.74	0.113	69.9	Квадр	Димер	Паркет
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})$	0.78	0.084	65.9	Квадр	Стопки	Квадр
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})$	0.77	0.075	65.6	Квадр	Нет	Гекс
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{zis1})$	0.75	0.062	62.6	Квадр	Нет	Гекс
$\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})$	0.80	0.078	68.3	Квадр	Нет	Квадр
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-acac})$	0.80	0.070	68.7	Квадр	Нет	Гекс
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{Mei-tfac})$	0.78	0.075	68.5	Квадр	Стопки	Квадр
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$	0.79	0.087	64.0	Квадр	Стопки	Квадр
$\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})$	0.78	0.059	65.8	Квадр	Нет	Соты

КО: Квадр-квадрат

Объединение: Димер, Стопки.

Упаковка: Гекс-гексагональная, Квадр-квадратная, Соты.