

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИОКАРБАМИДНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ

Т.М. Буслаева, профессор, Е.В. Копылова, научный сотрудник,

**В.В. Кравченко, старший научный сотрудник,*

**Г.А. Федорова, старший научный сотрудник*

*кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов
им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: buslaevatm@mail.ru

Взаимодействием водных растворов $K_3[IrCl_6]$ и тиокарбамида ($Thio$, $SC(NH_2)_2$) при нагревании синтезирован комплекс, имеющий брутто-состав $[Ir(Thio)_3Cl_3]$. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что его кристаллы имеют моноклинную сингонию, пр. гр. $C2/c$, $a = 13.492(3) \text{ \AA}$, $b = 8.264(2) \text{ \AA}$, $c = 24.979(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.79(3)^\circ$, $V = 2782.00(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Структура состоит из двух кристаллографически независимых позиций иридия: координационная сфера атома $Ir(1)$ включает в себя два атома Cl и четыре – S , а $Ir(2)$ – четыре атома Cl и два атома S . Координация молекул $Thio$ к иридию осуществляется через атом серы.

Ключевые слова: иридий, тиомочевина, комплекс, синтез, структура

Тиомочевина ($Thio$) относится к классу тиоамидных лигандов, образующих многочисленные соединения со всеми металлами платиновой группы [1]. Она играет важную роль в технологии платиновых металлов и аналитической практике. Однако сведения о комплексах иридия с $Thio$ по сравнению с другими элементами платиновой группы крайне ограничены [2–5]. Из литературы известно [3], что при взаимодействии $(NH_4)_2[IrCl_6]$ с тиомочевинной происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III), и образуется соединение состава $[Ir(SC(NH_2)_2)_3Cl_3]$. Однако описанная в [3, 4] методика синтеза комплекса указанного состава не позволяет добиться воспроизводимости конечного результата; кроме того, до настоящего времени не установлено строение комплекса, отсутствуют его спектральные характеристики, данные по термической устойчивости и т.д.

Цель настоящей работы – оптимизация условий синтеза комплекса иридия(III) с тиомочевинной в солянокислом растворе и получение данных о его молекулярном и кристаллическом строении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений брали гексахлороиридат(III) калия $K_3[IrCl_6]$, полученный по известной методике [2], тиомочевину ($Thio$) квалификации «чда» (ГОСТ 6344-73) и HCl квалификации «хч».

Анализ выделенных соединений на углерод, водород и азот проводили на элементном анализаторе EA 1112 производства фирмы «TermoFinnigan», Италия (погрешность

анализа составляет 0.2-0.3% абс.). Определение S и Cl выполняли титриметрическим методом после сжигания вещества в колбе Шонигера [6]. Точность определения – 0.3-0.4% абс. Твердые образцы анализировали на иридий гравиметрически – восстановлением навески вещества в токе водорода при температуре 550 – 600 °C; растворы – методом «трех кислот», как описано в [7].

ИК спектры поглощения в области 4000 – 50 cm^{-1} регистрировали на ИК–Фурье спектрометре Equinox 55 фирмы «Bruker», Германия. Поскольку стандартная процедура прессования таблеток исследуемого вещества с бромидом калия может привести к нежелательным взаимодействиям кристалла и матрицы, мы использовали более щадящую методику – измерение спектров диффузного отражения комплекса с последующей математической обработкой полученной спектрограммы по формализму процедуры Кубелки-Мунка (программный продукт OPUS, версия 5.5). Разрешение прибора составляет 2 cm^{-1} , точность определения волнового числа – 0.1 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный монокристалльный эксперимент проводили на дифрактометре Enraf Nonius CAD4 при комнатной температуре (MoK_α – излучение, β – фильтр). Для рентгеноструктурного анализа (PCA) был отобран кристалл размером $0.38 \times 0.14 \times 0.02$ мм. Структуру расшифровывали прямым методом по комплексу программы SHELX-97 [8] и уточняли методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по F^2 . Атомы H помещали в

вычисленные позиции и уточняли их положение с фиксированными тепловыми параметрами U_j , равными 0.8.

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения полученного комплекса приведены в табл. 1; значения

позиционных и эквивалентных тепловых параметров базисных атомов соединения приведены в табл. 2, основные величины межатомных расстояний и валентных углов – в табл. 3, 4.

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные характеристики эксперимента для структуры синтезированного комплекса.

Химический состав	[Ir(SC(NH ₂) ₂) ₃ Cl ₃]
T, K	293
Размеры образца, мм	0.38 × 0.14 × 0.02
μ , см ⁻¹	10.609
Метод сканирования	ω
a , Å	13.492(3)
b , Å	8.264(2)
c , Å	24.979(5)
β , град.	92.79(3)
V , Å ³	2782(1)
Пространственная группа, Z	C2/c, 8
Области h, k, l	$0 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 10$ $-30 \leq l \leq 30$
Общее число измеренных отражений, $I > 0$	2686
Весовая схема	$1/\sigma^2(F^2)$
Число независимых отражений, $I > 2\sigma(I)$	2573
Число уточняемых параметров	148
Факторы расходимости R/R_w , %	3.14 / 7.83
Параметр качества уточнения S	1.10
Остаточные пики $\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	1.809 / -1.173

Таблица 2. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{экв}}$ (Å²) для структуры синтезированного комплекса

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$, Å ²
Ir(1)	0	0	0	0.030(1)
Ir(2)	0.4311(1)	0.2500	0.0023(1)	0.023(1)
Cl(1)	0.1472(2)	-0.1272(4)	0.340(1)	0.049(1)
Cl(2)	-0.1020(2)	0.4233(3)	0.3243(1)	0.039(1)
Cl(3)	0	0.1460(4)	2500	0.036(1)
Cl(4)	0	0.7161(4)	2500	0.048(1)
S(1)	-0.0355(2)	0.0701(3)	0.0892(1)	0.042(1)
S(2)	0.0918(2)	0.2457(4)	0.0060(1)	0.056(1)
S(3)	-0.1337(2)	0.4111(3)	0.1854(1)	0.032(1)
C(1)	-0.1469(8)	-0.0026(13)	0.1100(4)	0.045(2)
C(2)	0.0713(9)	0.3747(14)	-0.0471(5)	0.054(3)
C(3)	-0.2324(6)	0.5385(11)	0.1956(4)	0.035(2)
N(1)	-0.1564(7)	-0.0303(15)	0.1600(4)	0.074(3)
N(2)	-0.2228(8)	-0.0270(20)	0.0774(5)	0.115(6)
N(3)	0.1085(11)	0.5192(15)	-0.0460(5)	0.091(4)
N(4)	0.0148(9)	0.3388(15)	-0.0897(5)	0.090(4)
N(5)	-0.3091(5)	0.5293(13)	0.1612(4)	0.068(3)
N(6)	-0.2353(5)	0.6365(11)	0.2365(3)	0.045(2)

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структуре синтезированного тиокарбамидного комплекса иридия(III)

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ir(1)-S(1)	2.373(3)	Ir(2)-S(3)#2	2.366(2)
Ir(1)-S(1)#1	2.373(3)		
Ir(1)-Cl(1)#1	2.368(2)	S(1)-C(1)	1.722(10)
Ir(1)-Cl(1)	2.368(2)	S(2)-C(2)	1.714(12)
Ir(1)-S(2)#1	2.379(3)	S(3)-C(3)	1.727(9)
Ir(1)-S(2)	2.379(3)		
		N(1)-C(1)	1.284(14)
Ir(2)-Cl(4)	2.355(4)	N(2)-C(1)	1.293(14)
Ir(2)-Cl(3)	2.356(3)	N(3)-C(2)	1.295(15)
Ir(2)-Cl(2)	2.364(2)	N(4)-C(2)	1.313(16)
Ir(2)-Cl(2)#2	2.364(2)	N(5)-C(3)	1.315(12)
Ir(2)-S(3)	2.366(2)	N(6)-C(3)	1.305(12)

Таблица 4. Основные валентные углы в структуре тиокарбамидного комплекса иридия(III)

Угол	ω, град	Угол	ω, град
Cl(1)#1-Ir(1)-Cl(1)	180.00(14)	Cl(4)-Ir(2)-S(3)	94.01(5)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(1)	91.41(9)	Cl(3)-Ir(2)-S(3)	85.99(5)
Cl(1)-Ir(1)-S(1)	88.59(9)	Cl(2)-Ir(2)-S(3)	94.55(8)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(1)#1	88.59(9)	Cl(2)#2-Ir(2)-S(3)	85.23(8)
Cl(1)-Ir(1)-S(1)#1	91.41(9)	Cl(4)-Ir(2)-S(3)#2	94.01(5)
S(1)-Ir(1)-S(1)#1	180.00(4)	Cl(3)-Ir(2)-S(3)#2	85.99(5)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(2)#1	86.07(11)	Cl(2)-Ir(2)-S(3)#2	85.23(8)
Cl(1)-Ir(1)-S(2)#1	93.93(11)	Cl(2)#2-Ir(2)-S(3)#2	94.55(8)
S(1)-Ir(1)-S(2)#1	98.02(10)	S(3)-Ir(2)-S(3)#2	171.99(11)
S(1)#1-Ir(1)-S(2)#1	81.98(10)	C(1)-S(1)-Ir(1)	114.6(4)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(2)	93.93(11)	C(2)-S(2)-Ir(1)	114.7(4)
Cl(1)-Ir(1)-S(2)	86.07(11)	C(3)-S(3)-Ir(2)	115.1(3)
S(1)-Ir(1)-S(2)	81.98(10)	N(1)-C(1)-N(2)	118.1(11)
S(1)#1-Ir(1)-S(2)	98.02(10)	N(1)-C(1)-S(1)	119.1(8) 122.8(9)
S(2)#1-Ir(1)-S(2) Cl(4)-	180.00(13)	N(2)-C(1)-S(1)	115.8(11) 120.6(11)
Ir(2)-Cl(3)	180.000(1)	N(3)-C(2)-N(4)	123.5(9) 119.8(8)
Cl(4)-Ir(2)-Cl(2)	91.56(6)	N(3)-C(2)-S(2)	123.1(7) 117.1(7)
Cl(3)-Ir(2)-Cl(2)	88.44(6)		
Cl(4)-Ir(2)-Cl(2)#2	91.56(6)	N(6)-C(3)-N(5)	
Cl(3)-Ir(2)-Cl(2)#2	88.44(6)	N(6)-C(3)-S(3)	
Cl(2)-Ir(2)-Cl(2)#2	176.87(12)	N(5)-C(3)-S(3)	

#1 -x,-y,-z, #2 -x,y,-z+1/2

Термогравиметрический анализ (ТГА) полученного комплекса проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 449 PC в корундовом тигле на воздухе. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «NETZSCH-analysis».

Синтез $[\text{Ir}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Cl}_3]$. Навеску $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ массой 0.500 г растворяли в 3 мл воды при нагревании. Полученный горячий (60-70° С) раствор вливали в кипящий 3.5% – ный водный раствор Thio. Навеску Thio для приготовления такого раствора рассчитывали из соотношения Ir : Thio = 1 : 3. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выпадение кристаллов начиналось сразу. Полученный осадок отфильтровывали, про-

мывали водой, спиртом и высушивали в струе воздуха, затем исследовали методами элементного химического анализа, ИК спектроскопии и PCA. Выход 81.4 %; однородные блестящие кристаллы желто-коричневого цвета.

Согласно данным химического анализа, найдено, %: Ir 36.3; S 18.2; Cl 20.4; N 15.7; C 6.9; вычислено на брутто-состав $\text{Ir}(\text{Thio})_3\text{Cl}_3$, %: Ir 36.49; S 18.26; Cl 20.22; N 15.95; C 6.84. ИК спектр: 3380, 3291, 3198 ($\nu(\text{NH}_2)$); 2688 (проявление водородных связей); 1616 ($\delta(\text{NH}_2)$); 1500, 1461, 1419, 1377 ($\nu(\text{NCN})$); группа не разрешившихся полос с максимумом при 1088 ($\delta(\text{NH}_2^+)$, $\nu(\text{NCN}^+)$, $\nu(\text{C}=\text{S})$); 702 ($\nu(\text{C}=\text{S}^+)$, $\nu(\text{NCN})$); 540, 473, 447 ($\beta(\text{SCN})$, $\delta(\text{NCN})$).

Полученное вещество практически не растворимо в воде и спирте. Оно устойчиво на воздухе до $\sim 255^\circ\text{C}$. В интервале температур $255\text{--}285^\circ\text{C}$ основными продуктами термодесорбции являются соляная кислота, аммиак, продукты разложения тиомочевины. В диапазоне температур $510\text{--}800^\circ\text{C}$ проис-

ходит окисление остатков металла и при $t > 800^\circ\text{C}$ - образование металлического иридия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре полученного соединения имеются два кристаллографически независимых атома иридия (рис. 1).

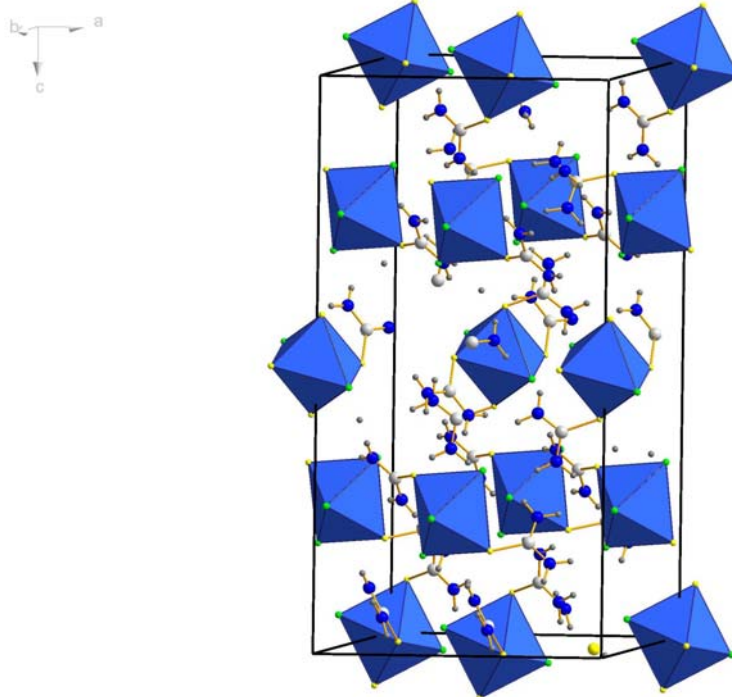


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $[\text{Ir}(\text{Thio})_2\text{Cl}_4][\text{Ir}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2]$

В октаэдрах расположены катионы иридия; атомы углерода обозначены серыми шариками, атомы азота – черными шариками.

Атом Ir(1) находится в центре искаженного октаэдра и координируется с двумя атомами хлора и четырьмя атомами серы, принадлежащими четырем молекулам тиокарбамида. Атомы Ir(2) также расположены в искаженном октаэдре, по вершинам которого

находятся два атома S из двух молекул тиокарбамида и четыре атома Cl. Средние расстояния Ir(1)–S и Ir(1)–Cl равны $2.376\text{ \AA}$ и $2.368\text{ \AA}$, соответственно (рис. 2). В Ir(2) – октаэдре аналогичные расстояния в среднем равны, соответственно, 2.366 и $2.370\text{ \AA}$ (рис. 2).

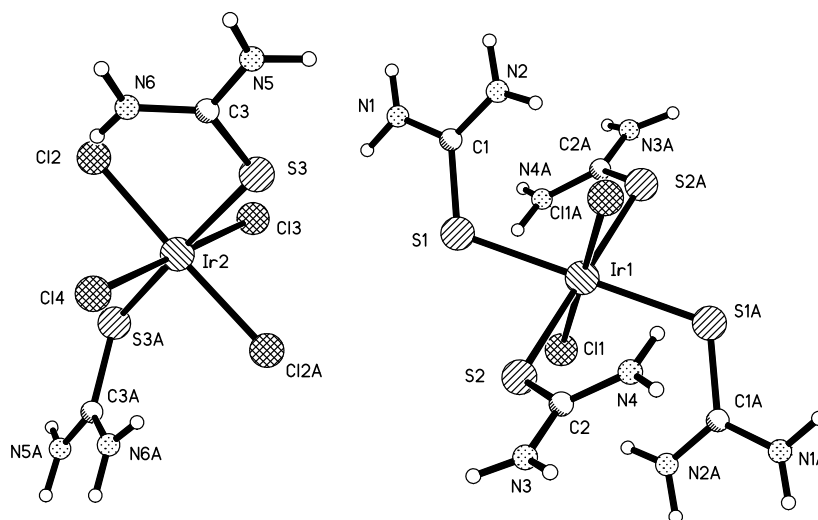


Рис. 2. Молекулярная структура соединения $[\text{Ir}(\text{Thio})_2\text{Cl}_4][\text{Ir}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2]$.

Усредненные значения расстояний C–S и C–N в координированных молекулах тиокарбамида составляют 1.722 и 1.296 Å (ср.: длины связей C–S и C–N в молекуле Thio равны, соответственно, 1.720 ± 0.009 Å и 1.33 Å [1]).

Взаимодействие между иридиевыми октаэдрами осуществляется за счет контактов типа N–H...Cl и N–H...S.

Следует обратить внимание на положение полос поглощения в ИК спектре выделенного комплекса. Полоса при 729 см^{-1} , характерная для свободного тиокарбамида, смещается при координации до 702 см^{-1} . В литературе принято считать [9], что длинноволновый сдвиг полосы валентных колебаний C–S – связей (729 см^{-1} для некоординированной молекулы) свидетельствует о координации молекулы тиокарбамида к иридию через атом серы.

Полосы при 1473 и 1414 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей C–N в ИК спектре тиокарбамида, превращаются в квартет полос при 1500 , 1461 , 1419 , 1377 см^{-1} в спектре комплекса. Наличие данного квартета полос в области колебаний связей C–N служит косвенным подтверждением структуры

комплекса, состоящего из отличающихся по составу полиэдров.

Итак, нами впервые расшифрована структура тиокарбамидного комплекса иридия брутто-состава $\text{Ir}(\text{Thio})_3\text{Cl}_3$, полученного взаимодействием хлоридного комплекса иридия(III) с тиомочевинной. Следует обратить внимание на ранее полученные нами рентгеноструктурные данные для комплекса того же состава, но синтезированного не в условиях конвекционного нагрева, а под действием микроволнового излучения [5]. Обнаружено, что комплексы с различной химической предысторией имеют практически одинаковую структуру. Различие состоит лишь в том, что комплекс желтого цвета, полученный в условиях конвекционного нагрева, является центросимметричным, а синтезированный под действием микроволнового нагрева комплекс $\text{Ir}(\text{III})$ с Thio, образующий кристаллы бордового цвета – не имеет центра симметрии. Таким образом, нам удалось выявить для комплекса иридия с мольным соотношением $\text{Ir} : \text{Thio} = 1 : 3$ крайне редко встречающееся в кристаллохимии явление геморфного полиморфизма.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воробьев-Десятовский, Н. В. Соединения тиомочевин и ее комплексов с солями металлов / Н. В. Воробьев-Десятовский, Ю. Н. Кукушкин, В. В. Сибирская // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, № 10. – С. 1299–1328.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И. И. Черняева. – М. : Наука, 1964. – 340 с.
3. Лебединский, В. В. О соединениях иридия с тиомочевинной / В. В. Лебединский, Е. С. Шапиро, Н. П. Касаткина // Изв. Ин-та по изучению платины. – 1935. – Вып. 12. – С. 92–99.
4. Пшеницын, Н. К., Комплексные соединения иридия и родия с тиомочевинной и их применение к выделению и определению этих металлов / Н. К. Пшеницын, И. В. Прокофьева // Журн. неорг. химии. – 1958. – Т. 3, вып. 4. – С. 996–1001.
5. Синтез и строение тиокарбамидного комплекса иридия / Т. М. Буслаева, В. В. Кравченко, Е. В. Копылова, И. И. Каширичева, О. А. Алексеева, С. С. Казанцев // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 830–835.
6. Гельман, Н. Э. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н. Э. Гельман. – М. : Химия, 1987. – 296 с.
7. Алимарин, И. П. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы / И. П. Алимарин. – М. : Наука, 1972. – 616 с.
8. Steldrick, G. M. SHELX97 / G. M. Steldrick. – University of Göttingen. – Germany.
9. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.