

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+548.736

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВНУТРИКОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cr}(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ © 2007 Е. А. Санкова¹, Л. А. Глинская², Т. Е. Кокина²,
Р. Ф. Клевцова², С. В. Ларионов^{2*}¹Новосибирский государственный университет²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 12 мая 2006 г.

Синтезирован парамагнитный ($\mu_{\text{эф}} = 3,86$ М.Б.) комплекс $\text{Cr}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (I). Получены монокристаллы соединения I и по дифракционным рентгеновским данным определена его кристаллическая структура (дифрактометр X8 APEX, MoK_α -излучение, 4516 F_{hkl} , $R = 0,0604$). Кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, размеры элементарной ячейки: $a = 14,2665(5)$, $b = 11,4400(4)$, $c = 23,1299(8)$ Å, $\beta = 90,245(1)^\circ$, $V = 3775,0(2)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,196$ г/см³. Основу структуры составляют дискретные одноядерные молекулы. Координационный полиэдр атома Cr — искаженный октаэдр S_6 , образованный атомами S трех бидентатно-циклических лигандов — ионов $\text{i-Bu}_2\text{PS}_2^-$. Данные электронной спектроскопии согласуются с октаэдрическим строением хромофора CrS_6 .

Ключевые слова: внутрикомплексное соединение, Cr(III), диизобутилдитиофосфинат-ион, кристаллическая и молекулярная структура.

Летучие внутрикомплексные соединения металлов с органическими реагентами, содержащими функциональную группу CS_2^- , а также разнолигандные комплексные соединения на основе этих хелатов являются перспективными молекулярными предшественниками для получения слоев сульфидов металлов методом химического осаждения из газовой фазы [1 — 6]. Значительное внимание стали уделять и предшественникам — внутрикомплексным соединениям металлов с диалкилдитиофосфинат-ионами R_2PS_2^- , в особенности с теми, которые имеют повышающие летучесть хелатов разветвленные алкильные группы [7]. Ранее мы получили внутрикомплексные соединения Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Pd(II) с ионами $\text{i-Bu}_2\text{PS}_2^-$ [8 — 10]. Описано получение пленок ZnS, CdS с использованием летучих $\text{M}(\text{R}_2\text{PS}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Zn, Cd; R} = \text{Me, Et, i-Bu}$) [11, 12] и пленок In_2S_3 из $\text{In}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ [13]. В связи с этим актуальны синтез и исследование свойств новых внутрикомплексных соединений с ионами $\text{i-Bu}_2\text{PS}_2^-$.

Цель данной работы — синтез соединения $\text{Cr}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_3$, исследование его структуры методом РСА и изучение ряда физико-химических свойств.

Экспериментальная часть. Для синтеза использовали 50%-й водный раствор $\text{i-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$ фирмы Fluka и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации "ч.д.а."

Синтез $\text{Cr}(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (I). К раствору 0,81 г $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 ммоль) в 10 мл EtOH при перемешивании прибавили 4 мл раствора $\text{i-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$ (9 ммоль). Полученный раствор темно-зеленого цвета кипятили в течение 4 ч на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Раствор приобретал фиолетовое окрашивание, выпадал осадок NaCl. Смесь охлаждали, затем отсасывали осадок NaCl. Фильтрат испаряли до начала выпадения синего осадка, затем добав-

* E-mail: lar@che.nsk.su

ляли ~25 мл *i*-PrOH. Полученный осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH и сушили на воздухе. Выход 1,96 г (96 %). Затем продукт растворяли в 7 мл CHCl_3 , раствор фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат испаряли до начала выпадения осадка, затем добавляли ~20 мл *i*-PrOH. Осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH, сушили на воздухе. Выход после двух перекристаллизаций 1,00 г (49 %). Найдено, %: С 42,2; Н 8,0. Для $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{CrP}_3\text{S}_6$ вычислено, %: С 42,4; Н 8,0. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 417, 460, 475, 525, 533, 595 (PS_2), 720, 741, 775, 793, 811, 842, 924, 955, 1067, 1111, 1166, 1239, 1339, 1365, 1381, 1400, 1464, 2714, 2866, 2928, 2953, 3196, 3441.

Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН. ИК спектры в области 400—3800 cm^{-1} снимали на спектрофотометре Scimitar FTS2000. Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея при комнатной температуре. Электронные спектры поглощения (ЭСП) запрессованной твердой фазы **I** и раствора комплекса **I** в CHCl_3 снимали на спектрофотометре UV-3101PC фирмы Shimadzu в области 200—1200 нм.

Монокристаллы соединения **I** вырастили при медленном испарении раствора этого комплекса в смеси EtOH— CHCl_3 (3:1 по объему).

Для РСА отобрали прозрачные кристаллы синего цвета в форме призмы. Экспериментальный массив рентгеновских отражений получили на автодифрактометре X8 APEX по стандартной методике при комнатной температуре. Кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, размеры элементарной ячейки: $a = 14,2665(5)$, $b = 11,4400(4)$, $c = 23,1299(8)$ Å; $\beta = 90,245(1)^\circ$, $V = 3775,0(2)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,196$ г/см³. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [14]. Положения атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Окончательные параметры уточнения: $R1 = 0,0604$, $wR2 = 0,1768$ для 4516 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$; $\text{GOOF} = 1,073$, $R1 = 0,0880$, $wR2 = 0,1962$ по всем отражениям (352 уточняемых параметра). Заключительные значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и углы — в табл. 2. Таблицы координат атомов Н и анизотропных тепловых параметров, а также таблицы значений структурных факторов можно получить у авторов.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å² $\times 10^3$) в структуре соединения $\text{Cr}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$
Cr(1)	9079(1)	2725(1)	6697(1)	68(1)	C(18)	7868(9)	1895(12)	4272(4)	193(4)
S(1)	9161(1)	3924(1)	5829(1)	86(1)	C(21)	5974(4)	3454(5)	6558(2)	104(2)
S(2)	10004(1)	1389(1)	6104(1)	76(1)	C(22)	6147(6)	3931(6)	5957(3)	128(2)
S(3)	7660(1)	1650(1)	6464(1)	80(1)	C(23)	5630(16)	5055(10)	5865(4)	356(13)
S(4)	7971(1)	4078(1)	7124(1)	89(1)	C(24)	5901(8)	3154(10)	5471(4)	199(4)
S(5)	9299(1)	1505(1)	7552(1)	89(1)	C(25)	6525(4)	2148(5)	7580(2)	99(2)
S(6)	10392(1)	3796(1)	7128(1)	97(1)	C(26)	6071(6)	2937(7)	8000(3)	146(3)
P(1)	9904(1)	2607(1)	5478(1)	80(1)	C(27)	6568(9)	3063(17)	8547(5)	384(13)
P(2)	6993(1)	2860(1)	6929(1)	80(1)	C(28)	5160(8)	2450(20)	8183(7)	408(17)
P(3)	10347(1)	2608(1)	7763(1)	105(1)	C(31)	11480(7)	1879(9)	7867(5)	186(4)
C(11)	11053(4)	3048(6)	5222(3)	114(2)	C(32)	11833(7)	1176(11)	7360(6)	202(5)
C(12)	11753(4)	3435(7)	5668(3)	123(2)	C(33)	11735(11)	-94(11)	7457(10)	275(7)
C(13)	12652(7)	2886(16)	5577(10)	325(10)	C(34)	12927(10)	1432(16)	7315(14)	351(11)
C(14)	11833(10)	4693(9)	5724(6)	268(8)	C(35)	10369(9)	3183(8)	8456(3)	212(5)
C(15)	9371(4)	2085(5)	4816(2)	97(2)	C(36)	9577(7)	3937(10)	8616(4)	180(4)
C(16)	8359(4)	1666(6)	4856(2)	106(2)	C(37)	9210(19)	3800(20)	9215(8)	510(20)
C(17)	8280(6)	403(7)	5033(3)	139(2)	C(38)	10019(18)	5193(14)	8665(13)	373(14)

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы (ω , град.)
в структуре соединения $\text{Cr}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cr(1)—S(4)	2,425(1)	S(1)—P(1)	2,015(2)	P(1)—C(15)	1,808(5)
Cr(1)—S(3)	2,427(1)	S(2)—P(1)	2,013(2)	P(1)—C(11)	1,817(6)
Cr(1)—S(1)	2,436(1)	S(3)—P(2)	1,996(2)	P(2)—C(21)	1,816(6)
Cr(1)—S(5)	2,439(1)	S(4)—P(2)	2,021(2)	P(2)—C(25)	1,839(5)
Cr(1)—S(2)	2,445(1)	S(5)—P(3)	2,014(2)	P(3)—C(35)	1,734(8)
Cr(1)—S(6)	2,448(1)	S(6)—P(3)	2,002(2)	P(3)—C(31)	1,833(10)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
S(4)—Cr(1)—S(3)	82,49(5)	S(3)—Cr(1)—S(6)	168,63(5)	C(21)—P(2)—S(3)	112,8(2)
S(4)—Cr(1)—S(1)	90,57(5)	S(1)—Cr(1)—S(6)	90,83(5)	C(25)—P(2)—S(3)	108,1(2)
S(3)—Cr(1)—S(1)	98,36(5)	S(5)—Cr(1)—S(6)	81,97(5)	C(21)—P(2)—S(4)	113,4(2)
S(4)—Cr(1)—S(5)	96,75(5)	S(2)—Cr(1)—S(6)	97,33(5)	C(25)—P(2)—S(4)	112,0(2)
S(3)—Cr(1)—S(5)	89,70(5)	C(15)—P(1)—S(1)	111,5(2)	C(21)—P(2)—C(25)	105,1(3)
S(1)—Cr(1)—S(5)	169,77(5)	C(11)—P(1)—S(1)	113,6(2)	C(35)—P(3)—C(31)	92,2(5)
S(4)—Cr(1)—S(2)	169,06(5)	C(15)—P(1)—C(11)	101,1(3)	C(35)—P(3)—S(6)	114,8(3)
S(3)—Cr(1)—S(2)	90,60(4)	C(15)—P(1)—S(2)	114,1(2)	C(31)—P(3)—S(6)	111,9(4)
S(1)—Cr(1)—S(2)	82,01(4)	C(11)—P(1)—S(2)	111,5(2)	C(35)—P(3)—S(5)	118,2(4)
S(5)—Cr(1)—S(2)	91,67(4)	S(2)—P(1)—S(1)	105,31(6)	C(31)—P(3)—S(5)	113,6(3)
S(4)—Cr(1)—S(6)	90,78(5)	S(3)—P(2)—S(4)	105,5(1)	S(6)—P(3)—S(5)	105,88(8)

Результаты и их обсуждение. Ранее при взаимодействии спиртовых растворов (MeOH, EtOH) исходных реагентов получены комплексы Cr(III) с диметилдитиофосфинат-ионом [15] и другими дирадикалдитиофосфинат-ионами, однако преимущественно с фенильными производными [15, 16]. Синтез комплекса **I** проводили в этанольном растворе путем реакции обменного разложения между $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$ и солью Cr(III). Длительное кипячение позволяет увеличить выход соединения **I**.

Основу кристаллической структуры комплекса **I** составляют дискретные одноядерные молекулы. На рис. 1 приведено строение кристаллографически независимой молекулы, все атомы которой занимают общие позиции.

Центральный атом Cr координирует шесть атомов S трех бидентатно-циклических лигандов $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, что приводит к замыканию трех четырехчленных хелатных циклов CrS_2P . Координационный полиэдр S_6 — слегка деформированный октаэдр. Значения длин связей Cr(1)—S близки и находятся в интервале 2,425(1)—2,448(1) Å, углы S—Cr—S в хелатных циклах равны 81,97(5), 82,01(4) и 82,49(5)°. Все атомы P имеют тетраэдрическое окружение. Расстояния P—C изменяются в интервале 1,734(8)—1,839(5) Å; расстояния P—S варьируют в интервале 1,996(1)—2,021(2) Å. Величины валентных углов при атомах P изменяются в пределах от 92,2(5) до 118,2(4)° (см. табл. 2). Длины связей и величины валентных углов октаэдрического координационного узла CrS_6 сопоставимы с найденными ранее в структурах октаэдрических хелатов $(\text{R}_2\text{PS}_2)_3\text{Cr}$ (R=Me, Et, Ph) [17, 18]. Имеется также хорошее соответствие и в расстояниях P—S и P—C.

Расчет плоскостей, проходящих через атомы хелатных циклов CrS_2P в структуре **I**, показал, что максимальное отклонение атомов от среднеквадратичных плоскостей равно 0,058 Å, при этом двугранные углы между плоскостями S—Cr—S и S—P—S равны 0,9; 9,3 и 0,3°. Приведенные значения двугранных углов говорят о практически плоском строении двух циклов CrS_2P и значительной деформации хелатного цикла Cr(1)S(3)S(4)P(2).

Рис. 1. Строение молекулы $\text{Cr}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ с нумерацией всех неводородных атомов

Характер упаковки одноядерных молекул в кристаллической структуре соединения **I** показан на рис. 2, *a*, представляющем проекцию структуры на плоскость (100). Атомы Cr расположены вблизи двух уровней $y \approx 0,25$ и $\approx 0,75$. Расположение изолированных молекул в одном из уровней изображено на рис. 2, *б*. Связь между молекулами происходит за счет слабых контактов, минимальное из которых $\text{S}(4)\dots\text{C}(25) = 3,649(6) \text{ \AA}$, ближайшее расстояние $\text{Cr}\dots\text{Cr}$ равно $8,182(2) \text{ \AA}$.

Анализ кристаллических структур дирадикалди-тиофосфинатов $\text{Cr}(\text{III})$ [17, 18] показал, что между их молекулами также нет коротких контактов, все контакты находятся в пределах ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Экспериментальное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ хелата **I**, равное

$3,86 \text{ М.Б.}$, хорошо соответствует спиновому значению $\mu_{\text{эф}}$ для конфигурации d^3 ($3,88 \text{ М.Б.}$)

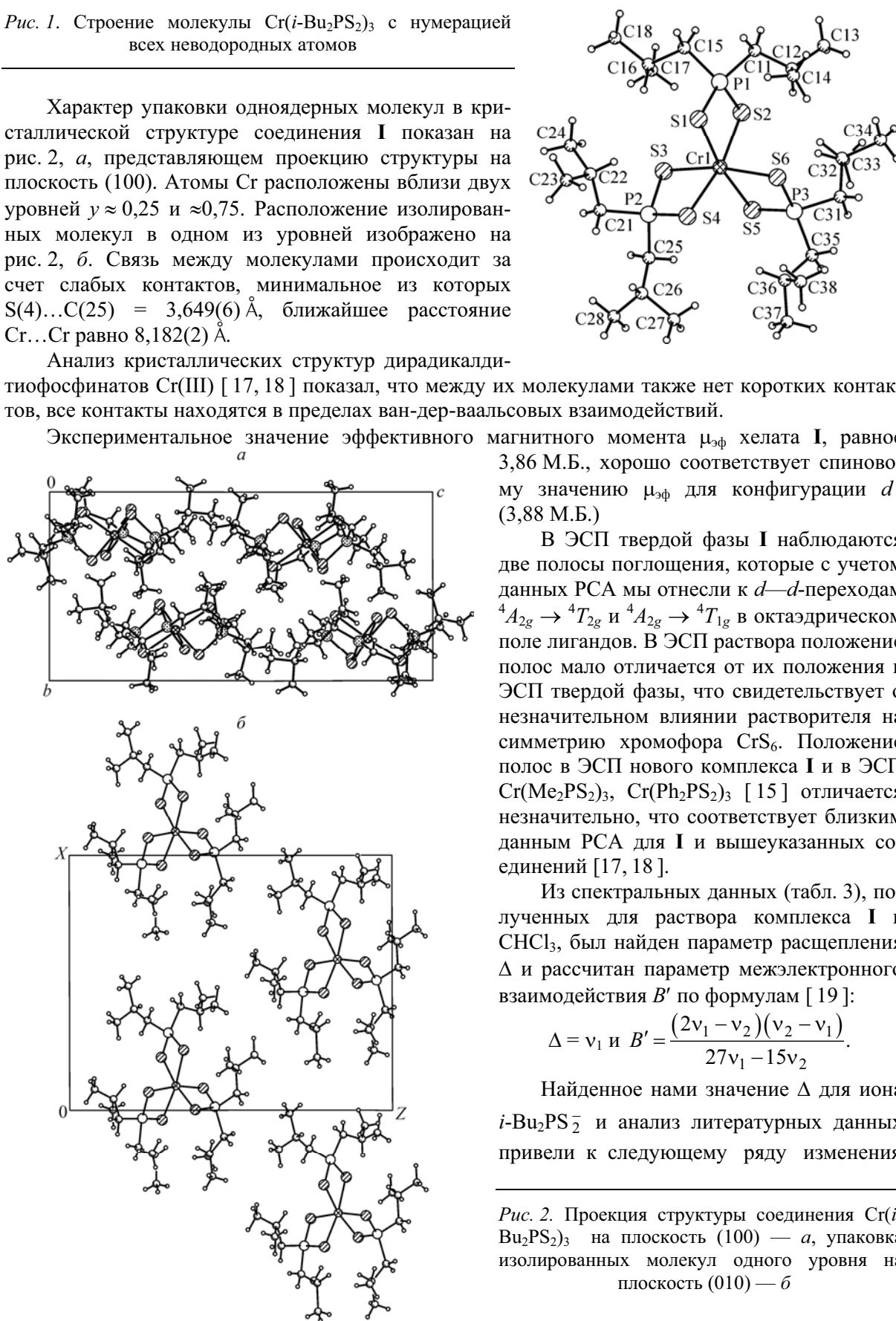
В ЭСП твердой фазы **I** наблюдаются две полосы поглощения, которые с учетом данных РСА мы отнесли к $d-d$ -переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в октаэдрическом поле лигандов. В ЭСП раствора положение полос мало отличается от их положения в ЭСП твердой фазы, что свидетельствует о незначительном влиянии растворителя на симметрию хромофора CrS_6 . Положение полос в ЭСП нового комплекса **I** и в ЭСП $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3$, $\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_3$ [15] отличается незначительно, что соответствует близким данным РСА для **I** и вышеуказанных соединений [17, 18].

Из спектральных данных (табл. 3), полученных для раствора комплекса **I** в CHCl_3 , был найден параметр расщепления Δ и рассчитан параметр межэлектронного взаимодействия B' по формулам [19]:

$$\Delta = \nu_1 \text{ и } B' = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{27\nu_1 - 15\nu_2}$$

Найденное нами значение Δ для иона $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ и анализ литературных данных привели к следующему ряду изменения

Рис. 2. Проекция структуры соединения $\text{Cr}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ на плоскость (100) — *a*, упаковка изолированных молекул одного уровня на плоскость (010) — *б*



Спектральные характеристики соединения I

ЭСП твердой фазы ν_{\max} , см^{-1}	ЭСП раствора комплекса в CHCl_3		Отнесение полос	B' , см^{-1}	Δ , см^{-1}
	ν_{\max} , см^{-1}	ϵ , л·(моль·см) $^{-1}$			
13620	13760	306	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	407	13760
18150	18080	285	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$		

Δ : Et_2PS_2^- (13450) [19] < $(\text{EtPh})_2\text{PS}_2^-$ (13620) [16] < Ph_2PS_2^- (13650) [15] < Me_2PS_2^- (13700) [15] < $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ (13760) < $(\text{Cl}_2\text{Ph})_2\text{PS}_2^-$ (13890) [16] < $(2\text{-Me}, 5\text{-ClPh})_2\text{PS}_2^-$ (13900) см^{-1} [16].

Видно, что для дирадикалдитиофосфинатных лигандов не прослеживается зависимость значения Δ от природы заместителя. Для газообразного иона Cr^{3+} параметр $B = 918 \text{ см}^{-1}$ [19]. Согласно расчету для I $B' = 407 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, нефелоксетический параметр β ($\beta = B'/B$) для I равен 0,44. Это значение близко к величинам параметра β ($0,44 \div 0,50$) для комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ с родственными серосодержащими донорными лигандами [15, 16, 19, 20] и свидетельствует о значительном вкладе ковалентности при образовании координационных связей $\text{Cr}-\text{S}$.

Измерение магнитной восприимчивости проведено [В.Н. Икорским]. Авторы благодарят И.В. Юшину за съемку электронных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионов С.В. // Журн. неорган. химии. – 1993. – **38**, № 10. – С. 1616 – 1624.
2. Ларионов С.В., Земскова С.М. // Рос. хим. журнал. – 1996. – **40**, № 4-5. – С. 171 – 178.
3. O'Brien P. Inorganic. – Materials. 2nd edition. – Chichester: J. Wiley Ltd., 1996. – P. 523 – 572.
4. Rochmann M. // Chem. Var. Deposition. – 1996. – **2**, N 3. – P. 85 – 96.
5. Ларионов С.В., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М., Глинская Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – **7**, № 4. – С. 451 – 461.
6. Larionov S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2001. – **46**. – Suplem. Issue. – P. 566 – 585.
7. Haiduc I., Sowerby D.B. // Polyhedron. – 1995. – **15**, N 15. – P. 2469 – 2521.
8. Щукин В.Г., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 5. – С. 354 – 360.
9. Ларионов С.В., Щукин В.Г., Глинская Л.А. и др. // Там же. – 2001. – **27**, № 7. – С. 498 – 503.
10. Глинская Л.А., Леонова Т.Г., Кокина Т.Е. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 715 – 720.
11. Takahashi Y., Yuki R., Sugiura M. et al. // J. Cryst. Growth. – 1980. – **50**. – P. 491 – 497.
12. Byrom C., Malik M.A., O'Brien P. et al. // Polyhedron. – 2000. – **19**, N 2. – P. 211 – 215.
13. O'Brien P., Park J.-H., White A.J.P., Williams D.J. // Poster Abstracts of 34th Int. Conf. Coord. Chem. – Edinburg, 2000. – P. 0724.
14. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
15. Cavell R.G., Byers W., Day E.D. // Inorg. Chem. – 1971. – **10**, N 12. – P. 2710 – 2715.
16. Mukherjee R.N., Venkateshan M.S., Vijaya V.S., Gogo P.K. // J. Indian Chem. Soc. – 1982. – **59**, N 2. – P. 170 – 172.
17. Buranda T., Pinkerton A.A. // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – **170**. – P. 81 – 88.
18. Svensson G., Albertsson J. // Acta Crystallogr. – 1988. – **44**, N 8. – P. 1386 – 1388.
19. Jorgensen C.K. // Inorg. Chim. Acta (Revs.) – 1968. – **2**. – P. 65 – 88.
20. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. – М.: Мир, 1987. – С. 51.