

УДК 541.49:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Rh[(C₂H₅O)₂PS₂]₃ И Co[(C₆H₅O)₂PS₂]₃

© 2008 Р.Ф. Клевцова*, Л.А. Глинская, С.В. Ларионов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск**Статья поступила 18 сентября 2007 г.*

По дифракционным рентгеновским данным определены кристаллические структуры внутрикомплексных соединений Rh[(EtO)₂PS₂]₃ (I) и Co[(PhO)₂PS₂]₃ (II) (дифрактометр CAD-4, MoK_α-излучение, 1193 F_{hkl} , $R = 0,0516$ для I и 513 F_{hkl} , $R = 0,0305$ для II). Кристаллы I моноклинные: $a = 14,233(3)$, $b = 13,570(3)$, $c = 14,272(3)$ Å; $\beta = 90,66(3)^\circ$, $V = 2756,3(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,587$ г/см³, пространственная группа C2/c. Кристаллы II тригональные: $a = 15,149(2)$, $c = 30,306(6)$ Å; $V = 6023,2(16)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{выч}} = 1,493$ г/см³, пространственная группа R $\bar{3}$. Структуры I и II состоят из дискретных одноядерных молекул. Координационные полиэдры атомов М (М = Rh, Co) — искаженные октаэдры, образованные шестью атомами серы трех бидентатно-циклических лигандов (RO)₂PS₂⁻.

Ключевые слова: дитиофосфат, Rh(III), Co(III), кристаллическая и молекулярная структура, внутрикомплексное соединение.

Координационные соединения металлов с диалкил- и диарилдитиофосфат-ионами — (RO)₂PS₂⁻ — используют в аналитической химии [1], в экстракции [2], в качестве присадок к машинным маслам [3] и катализаторов [4]. В связи с высокой научной и практической значимостью данного класса комплексов развивается и структурная химия этих соединений [5, 6]. Для дитиофосфатов Rh(III) и Co(III) в литературе известны данные рентгеноструктурного анализа лишь для Rh[(*i*-PrO)₂PS₂]₃ [7] и Co[(MeO)₂PS₂]₃ [8]. Поэтому актуально получение новых данных о структурах представителей класса дитиофосфатов металлов.

Цель данной работы — определение молекулярной и кристаллической структуры внутрикомплексных соединений Rh[(EtO)₂PS₂]₃ и Co[(PhO)₂PS₂]₃ методом РСА монокристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелаты Rh[(EtO)₂PS₂]₃ и Co[(PhO)₂PS₂]₃ получили по методикам, описанным в [9]. Монокристаллы выращены путем медленной кристаллизации из растворов комплексов в смеси EtOH—CHCl₃.

Для РСА отобрали прозрачные кристаллы призматической формы: кристалл красного цвета размером 0,35×0,32×0,30 мм соединения I и кристалл коричневого цвета размером 0,40×0,35×0,30 мм соединения II. Параметры элементарных ячеек и интенсивности рефлексов измеряли при комнатной температуре на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 по стандартной методике (MoK_α-излучение, $\lambda = 0,71069$ Å, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью). Интенсивности измеренных отражений исправлены на поглощение по кривым азимутального сканирования (рефлексы 111, 222, 645 для кристалла I и 5 $\bar{6}$ $\bar{1}0$, 4 $\bar{5}$ $\bar{9}$ для II).

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры хелатов Rh[(EtO)₂PS₂]₃ (I), Co[(PhO)₂PS₂]₃ (II)

Соединение	I	II
Эмпирическая формула	C ₁₂ H ₃₀ O ₆ P ₃ RhS ₆	C ₃₆ H ₃₀ CoO ₆ P ₃ S ₆
Молекулярная масса	1317,08	902,80
Метод съемки	θ/2θ	θ/2θ
Сингония	Моноклинная	Тригональная
Пространственная группа	C2/c	R $\bar{3}$
Параметры элем. ячейки		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14,233(3), 13,570(3), 14,272(3)	15,149(2), 15,149(2), 30,306(6)
α, β, γ, град.	90, 90,66(3), 90	90, 90, 120
<i>V</i> , Å ³	2756,3(10)	6023,2(16)
<i>Z</i>	4	6
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,587	1,493
μ, мм ⁻¹	1,272	0,902
<i>F</i> (000)	1344	2772
Область сканирования θ, град.	2,51—24,98	1,69—22,47
Число измерен. / независ. отражений	2111 / 2026	1393 / 1293
<i>R</i> _{int}	0,0213	0,0346
Метод уточнения	МНК полноматр, по <i>F</i> ²	МНК полноматр, по <i>F</i> ²
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1193	513
Число параметров	133	167
GOOF для <i>F</i> ²	0,876	0,441
<i>R</i> -факторы с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)		
<i>R</i> 1	0,0516	0,0305
<i>wR</i> 2	0,1235	0,0339
<i>R</i> -факторы (по всем данным)		
<i>R</i> 1	0,0863	0,1138
<i>wR</i> 2	0,1386	0,0539

Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структур обоих соединений приведены в табл. 1. Пространственные группы кристаллов I и II выбраны на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного расчетами. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по *F*² в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [10]. Положения атомов H рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Окончательные значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных тепловых параметров базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC — 658660, 658661) и могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование хелатов I и II методом РСА показало, что основой их структур являются дискретные одноядерные молекулы. Центральный атом Rh в I расположен на поворотной оси 2, проходящей через атомы Rh(1) и P(2), а атом Co в II — на поворотной оси 3. Поэтому молекулы подчиняются симметрии *C*₂ и *C*₃ в соединениях I и II соответственно (рис. 1).

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в структурах соединений
Rh[(EtO)₂PS₂]₃ (I), Co[(PhO)₂PS₂]₃ (II)

Соединение I					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Rh(1)—S(1)	2,380(2)	S(2)—P(1)	2,014(4)	P(2)—O(3)	1,570(6)
Rh(1)—S(3)	2,384(2)	S(3)—P(2)	2,019(3)	O(1)—C(11)	1,426(10)
Rh(1)—S(2)	2,396(2)	P(1)—O(1)	1,559(6)	O(2)—C(31)	1,422(13)
S(1)—P(1)	2,003(4)	P(1)—O(2)	1,562(7)	O(3)—C(12)	1,479(12)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
S(1)—Rh(1)—S(3)	93,88(8)	P(1)—S(1)—Rh(1)	86,8(1)	S(1)—P(1)—S(2)	104,0(1)
S(1)'—Rh(1)—S(3)	91,22(9)	P(1)—S(2)—Rh(1)	86,1(1)	O(3)—P(2)—O(3)'	95,5(5)
S(3)—Rh(1)—S(3)'	83,5(1)	P(2)—S(3)—Rh(1)	86,4(1)	O(3)—P(2)—S(3)	115,3(3)
S(1)—Rh(1)—S(2)	83,03(8)	O(1)—P(1)—O(2)	95,5(4)	O(3)—P(2)—S(3)'	113,8(3)
S(1)—Rh(1)—S(2)'	92,23(9)	O(1)—P(1)—S(1)	115,4(3)	O(3)—P(2)—S(3)	113,8(3)
S(3)—Rh(1)—S(2)'	92,35(8)	O(2)—P(1)—S(1)	113,3(3)	O(3)'—P(2)—S(3)	115,3(3)
S(2)'—Rh(1)—S(2)''	92,4(1)	O(1)—P(1)—S(2)	113,5(3)	S(3)'—P(2)—S(3)	103,6(2)
		O(2)—P(1)—S(2)	115,7(3)		
Соединение II					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Co(1)—S(1)	2,314(2)	S(2)—P(1)	1,963(3)	O(1)—C(11)	1,407(9)
Co(1)—S(2)	2,321(2)	P(1)—O(2)	1,572(5)	O(2)—C(12)	1,397(9)
S(1)—P(1)	1,972(3)	P(1)—O(1)	1,592(5)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
S(1)—Co(1)—S(1)'	89,9(1)	O(2)—P(1)—O(1)	99,4(3)	C(11)—O(1)—P(1)	123,0(5)
S(1)—Co(1)—S(2)	85,15(7)	O(2)—P(1)—S(2)	107,8(2)	C(61)—C(11)—O(1)	118,4(9)
S(1)'—Co(1)—S(2)	94,58(8)	O(1)—P(1)—S(2)	115,6(2)	C(21)—C(11)—O(1)	118(1)
S(2)—Co(1)—S(2)'	90,7(1)	O(2)—P(1)—S(1)	114,0(2)	C(12)—O(2)—P(1)	122,0(5)
P(1)—S(1)—Co(1)	83,6(1)	O(1)—P(1)—S(1)	114,4(2)	C(22)—C(12)—O(2)	120,6(9)
P(1)—S(2)—Co(1)	83,6(1)	S(2)—P(1)—S(1)	105,7(1)	C(62)—C(12)—O(2)	119(1)

В координационную сферу каждого атома М обоих хелатов входят шесть атомов S трех бидентатно-циклических лигандов (EtO)₂PS₂⁻ в I и (PhO)₂PS₂⁻ в II, что приводит к замыканию трех четырехчленных хелатных циклов MS₂P. Координационные полиэдры S₆ — слегка деформированные октаэдры. Длины связей М—S равны 2,380(2), 2,384(2), 2,396(2) Å для М = Rh и 2,314(2), 2,321(2) Å для М = Co (см. табл. 2). Расстояния М—S несколько различаются в соответствии с разницей в ионных радиусах атомов Rh и Co [11]. Углы SMS в хелатных циклах равны 83,5 и 83,03° для I и 85,15° для II, углы MSP равны 86,1—86,8° для I и 83,6° для II.

Расчет плоскостей, проходящих через атомы хелатных циклов MS₂P, показал, что в I они плоские. Среднее отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости цикла Rh(1)S(1)S(2)P(1) равно 0,014 Å, а для цикла Rh(1)S(3)S(3)'P(2) оно равно нулю, поскольку в нем лежит ось 2. В соединении II симметрично связанные хелатные циклы значительно деформированы, значение двугранного угла между плоскостями SCoS и SPS равно 16,3°. Среднее отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости фенильных циклов в II равно 0,003 и 0,009 Å, т. е. они практически плоские.

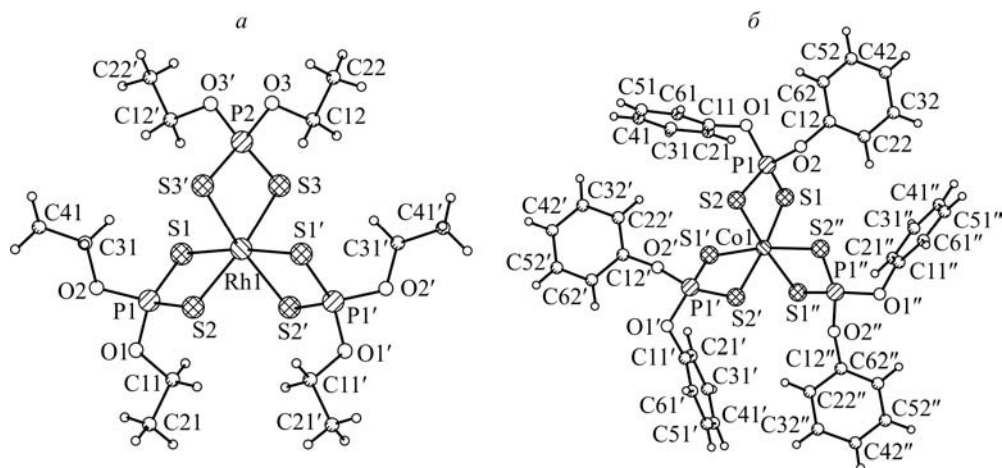


Рис. 1. Строение молекул с нумерацией неводородных атомов: соединения $\text{Rh}[(\text{EtO})_2\text{PS}_2]_3$ (а), $\text{Co}[(\text{PhO})_2\text{PS}_2]_3$ (б)

Атомы Р в обеих структурах имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Расстояния Р—S равны 2,003(4), 2,014(4), 2,019(3) Å в I и 1,963(3), 1,972(3) Å в II, а расстояния Р—О равны 1,559(6), 1,562(7), 1,570(6) Å в I и 1,572(5), 1,592(5) Å в II. Среднее значение углов при атомах Р в обеих структурах близко к идеальному — $109,5^\circ$.

Анализ межмолекулярных расстояний в исследованных структурах показал, что все они находятся в пределах расстояний ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Связь между молекулами в обеих структурах осуществляют лишь слабые контакты, минимальный из которых $\text{C}(61)\dots\text{C}(42)$ равен 3,673 Å (в II). Ближайшие расстояния $\text{Rh}\dots\text{Rh}$ и $\text{Co}\dots\text{Co}$ равны 8,644(1) и 6,259(4) Å соответственно.

В структуре I молекулы расположены в двух слоях, параллельных плоскости (001): при $z = 0,25$ и $z = 0,75$. Слои размножены центрирующей трансляцией C . На рис. 2, а представлена проекция этой структуры на плоскость (010), а расположение изолированных молекул в одном из этих слоев — на рис. 2, б. Характер упаковки одноядерных молекул в кристаллической структуре соединения II показан на рис. 3 в проекции на плоскость (100).

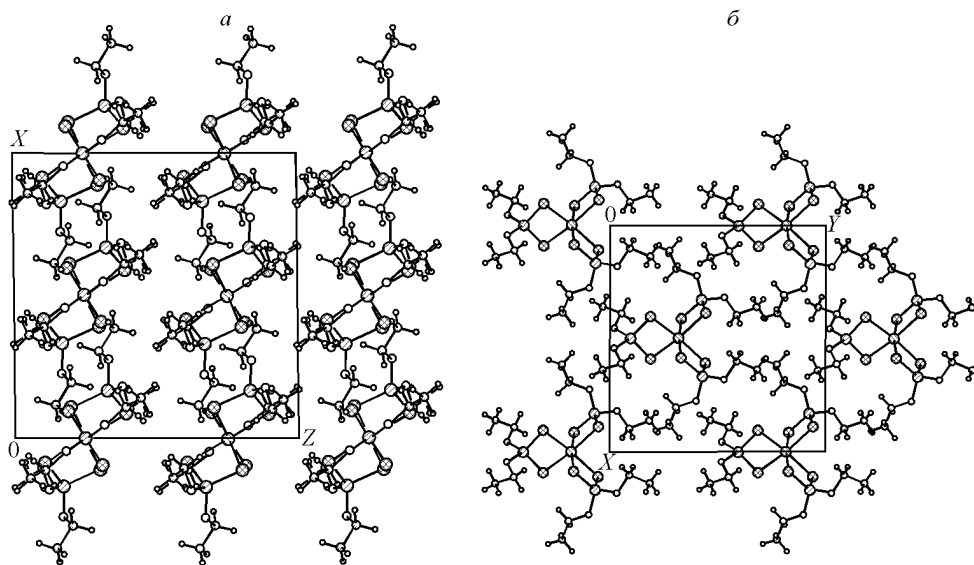


Рис. 2. Упаковка молекул в кристаллической структуре соединения I: а — проекция на плоскость (010), б — расположение изолированных молекул соединения I в одном из слоев, параллельных плоскости (001)

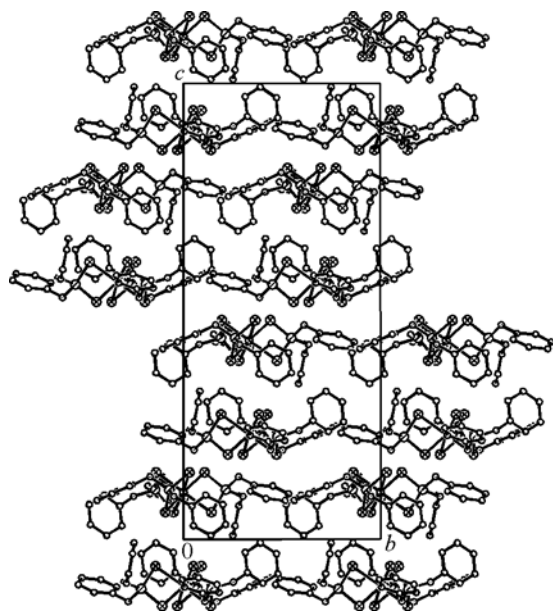


Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллической структуре соединения II в проекции на плоскость (100). Атомы водорода не показаны

Исследованное нами соединение I изоструктурно хелату $\text{Cr}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_3$ [12, 13]. В связи с разницей ионных радиусов атомов Rh и Cr [11] пропорционально изменились значения длин связей координационного узла: среднее значение расстояний Rh—S равно 2,387 Å, а среднее значение расстояний Cr—S равно 2,425 Å. Остальные расстояния (S—P, P—O) в пределах стандартных отклонений практически одинаковы в этих структурах.

Кристаллы соединения I и хелата $\text{Rh}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_3$ [7] имеют разные пространственные группы и параметры элементарных ячеек, однако их структуры характеризуются аналогичной октаэдрической геометрией координационного узла

RhS_6 . Идентичными оказались значения длин связей (так, средняя длина связей $\langle \text{Rh—S} \rangle$ равна 2,387 Å для $\text{R} = \text{Et}$ и 2,385 Å для $\text{R} = i\text{-Pr}$) и величины валентных углов. Аналогичная ситуация имеет место при сравнении структур соединения II и хелата $\text{Co}[(\text{MeO})_2\text{PS}_2]_3$ [8]: средние расстояния $\langle \text{Co—O} \rangle$ в узлах CoS_6 равны 2,318 Å для соединения с $\text{R} = \text{Ph}$ и 2,322 Å — для соединения с $\text{R} = \text{Me}$.

Авторы [14] исследовали хроматографическое поведение летучих комплексов $\text{M}[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Cr, In, Ni, Pd, Pt, Rh}$; $\text{R} = \text{Et, } i\text{-Pr}$). В связи с этим данные о кристаллической структуре хелатов I и II могут оказаться полезными для оценки межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке летучих дитиофосфатов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972.
2. Кузьмин В.И., Логутенко О.А., Кузьмина В.Н. // Журн. неорган. химии. — 1999. — **44**, № 7. — С. 1223 — 1227.
3. Виноградова И.Э. Противовозносные присадки к маслам. — М.: Химия, 1972.
4. Насиров Ф.А. // Нефтехимия. — 2001. — **41**, № 6. — С. 403 — 416.
5. Wasson I.R., Woltermann G.M., Stoklosa H.J. // Topics in Current Chem. — 1973. — **35**, N 3-4. — P. 65 — 129.
6. Haiduc I., Goh L.Y. // Coord. Chem. Rev. — 2002. — **224**. — P. 151 — 170.
7. Шарипов Х.Т., Даминова Ш.Ш., Талипова Л.Л. // Журн. структур. химии. — 2002. — **43**, № 2. — С. 396 — 399.
8. McConnell J.F., Schwartz A. // Acta Crystallogr. — 1972. — **B28**, N 5. — P. 1546 — 1550.
9. Ларионов С.В., Ильина Л.А., Тарабанько В.Е., Патрина Л.А. // Журн. неорган. химии. — 1976. — **21**, № 7. — С. 1812 — 1817.
10. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. Goettingen University, Goettingen, Germany, 1997.
11. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. — 1991. — **36**, № 12. — С. 3015 — 3037.
12. Schousboe-Jensen H.V.F., Hazell R.G. // Acta Chem. Scand. — 1972. — **26**, N 4. — P. 1375 — 1382.
13. Buranda T., Pinkerton A.A. // Inorg. Chim. Acta. — 1990. — **170**, N 1. — P. 81 — 88.
14. Cardwell T.J., McDonough P.S. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. — 1974. — **10**. — P. 283 — 285.