

Є. А. Труш, В. А. Труш, К. В. Домасевич, В. М. Амірханов

Структура молекулярного димерного алкоксосокомплексу хрому (III) з диметил-N-трихлороацетиламідодифосфатом*(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)*

A new coordination compound of chromium (III) with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate ($\mathbf{L}^- = \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) has been obtained. Based on IR data, the bidentate coordination mode of the carbacylamidophosphate ligand is suggested. The centrosymmetric binuclear complex $[\text{Cr}_2(\mathbf{L})_4(\mu_2\text{-OCH}_3)_2]$ has molecular structure according to X-ray analysis. The phosphoramidic ligands are coordinated in a bidentate manner via oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups, and the coordination polyhedra represent the cis-isomer. The coordination environment of the central ion possesses a distorted octahedral geometry with c.n. = 6. The polyhedron (CrO_6) comprises 4O from two bidentate phosphorylic ligands and 2O from bridging methoxide ions.

Важливим напрямом сучасної координаційної хімії є вивчення координаційно-хімічних властивостей амполідентатних хелатуючих лігандів — сполук, які містять кілька донорних центрів та, як правило, формують досить міцні комплекси, що найбільш придатні для практичного використання. Висока комплексоутворювальна здатність дає змогу застосовувати ці речовини для розділення металів та отримання речовин високого ступеня очищення; впливати на спектральні характеристики оптичних матеріалів, створених на основі комплексів металів [1], а також для використання їх як вихідні сполуки в процесах газофазового осадження (МОСVD) тонких плівок та покриттів [2, 3]. Широкий спектр використання магнітних, каталітичних, біологічних та інших властивостей зумовлює ретельне вивчення будови лігандів даного типу і комплексів на їх основі.

Цікавими об'єктами для розв'язання згаданих задач є карбаціламідодифосфати (КАФ) — близькі структурні аналоги β -дикетонів, в яких одна з двох карбонільних груп заміщена на фосфорильну, а метиленова група — на імідну. Особливий інтерес представляють координаційні сполуки КАФ лігандів з іонами металів першого перехідного ряду як з огляду на різноманітність координаційної геометрії, так і зважаючи на важливу роль 3d-металів у життєдіяльності живих організмів [4–6].

Так, проведені рентгеноструктурні дослідження відкривають широкий ряд координаційних архітектур, включаючи центросиметричні димери, що побудовані за рахунок місткової функції донорних атомів хелатуючих (\mathbf{L}^-) та додаткових монодентатних (\mathbf{L}^*) лігандів $[\text{M}_2(\mathbf{L})_4(\mathbf{L}^*)_2]$, та мономерні *трис*-хелатні комплекси $[\text{M}(\mathbf{L})_3]$ [4, 7, 8].

Синтезований нами алкоголятний комплекс хрому (III) з диметил-N-трихлороацетиламідодифосфатом аніоном $[\text{Cr}_2(\mathbf{L})_4(\text{OCH}_3)_2]\mathbf{L}^- = \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ демонструє новий тип біядерних сполук на основі КАФ лігандів, утворених за рахунок аніонних містків.

Експериментальна частина. *Синтез комплексу $[\text{Cr}_2(\mathbf{L})_4(\text{OCH}_3)_2]$.* Диметил-N-трихлороацетиламідодифосфат та його натрієва сіль ($\text{Na}(\mathbf{L})$) були синтезовані та ідентифіковані, згідно з роботою [9]. Синтез комплексу здійснено за реакцією обміну між спиртовими розчинами хлориду перехідного металу та $\text{Na}(\mathbf{L})$ у співвідношенні вихідних речовин 1 : 3.

При проведенні реакції за дегідратований агент застосовували триетилортоформіат в еквімолярному до кристалізаційної води співвідношенні.

Нагрітий до 50 °С розчин 0,1 г (0,38 ммоль) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у 15 мл суміші ізопропанол/метанол (9 : 1) додавали до розчину 0,33 г (1,13 ммоль) Na(L) . При охолодженні спостерігалось осадження хлориду натрію, який одразу відфільтрували (фільтр “синя стрічка”). Прозорий розчин повільно випаровували у вакуум-ексикаторі над зневодненим CaCl_2 . Кристали координаційної сполуки відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом та висушували. Вихід комплексу становив $\approx 75\%$ (0,32 г).

Отримана координаційна сполука забарвлена в темно-зелений колір. Вона плавиться з розкладанням вище 200 °С, розчинна у метиловому спирті, толуолі, ДМФА, гірше в ізопропіловому спирті і практично не розчинна в неполярних апротонних розчинниках та воді. Для рентгеноструктурного дослідження було використано монокристали, що отримані висолуванням з толуольного розчину ізопропіловим спиртом.

Метод ІЧ спектроскопії використовували для попереднього аналізу способу координації ліганду. ІЧ-спектри в області 400–4000 cm^{-1} записували на приладах UR-10 (зразок у вигляді таблеток у KBr).

Кристаліграфічні виміри проводили з використанням дифрактометра Siemens SMART CCD (графітовий монохроматор, MoK_α -випромінювання, $\lambda = 0,071073$ нм, ω -сканування, $\Delta\omega = 0,2^\circ$, час експозиції 30 с на кадр, емпіричну корекцію на поглинання проводили за допомогою SADABS). Структуру розшифровано прямим методом та уточнено МНК в анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів. Атоми гідрогену були задані, виходячи з геометрії ліганду. Кристаліграфічні дані: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Cl}_{12}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{18}\text{P}_4$; $M = 1243,74$; моноклінна сингонія, просторова група $P2_1/n$; $a = 0,87489(9)$, $b = 1,3385(1)$, $c = 2,0440(2)$ нм; $\beta = 94,450(2)^\circ$; $V = 2,3863(4)$ нм³; $Z = 2$; $\rho = 1,731$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1,326$ мм⁻¹; розмір кристала — $0,2 \times 0,2 \times 0,2$ мм; $\theta_{\text{max}} = 27,00^\circ$; зареєстрованих рефлексів 13242, незалежних рефлексів 5168 ($R(\text{int}) = 0,0259$), кінцевий R -фактор $[I > 2\sigma(I)] = 0,0563$, $wR_2 = 0,1354$. Кристаліграфічні дані задепоновані в Кембріджському Кристаліграфічному Банку Даних (CCDC, № 679429) [10].

Результати та їх обговорення. *ІЧ спектроскопія.* Порівнюючи ІЧ-спектри отриманої координаційної сполуки хрому і раніше досліджених “вільного” ліганду і його натрієвою солі [9], можна помітити певні закономірності у зсувах деяких смуг поглинання та, з достатньо високим ступенем ймовірності, визначити спосіб координації ліганду та тип координованих груп (табл. 1).

Відсутність смуг поглинання в спектрах натрієвої солі та комплексу в області N–H-коливань свідчить про залучення ліганду до координаційної сфери у депротонованій формі. Смути від асиметричних та симетричних коливань $\nu_{\text{as+s}}(\text{C–H})$ – OMe -груп ліганду та метанолу розміщені в області 2960–2850 cm^{-1} , а деформаційні коливання виявлені в області 1470–1440 cm^{-1} . Їх положення постійне і не залежить від типу сполуки.

Характеристичною в ІЧ-спектрах координаційних сполук диметил-N-трихлороацетил-амідофосфату є смуга поглинання $\nu(\text{C=O})$. Її низькочастотний зсув порівняно до спектра “вільного” ліганду ($\Delta\nu(\text{C=O}) \sim 135$ cm^{-1}) і Na(L) ($\Delta\nu(\text{C=O}) \sim 25$ cm^{-1}) вказує на координацію ліганду до металу через атом кисню карбонільної групи.

Як відомо, при депротонуванні ліганду на хелатному O=P–N–C=O фрагменті відбувається перерозподіл електронної густини — кратність зв'язків змінюється [9]. Це відображається на положенні інтенсивної смуги поглинання в області 1450–1350 cm^{-1} , яку віднесено до коливання Амід II. Аналізуючи дані табл. 1, можна відзначити мінімальний низькочас-

тотний зсув ($\approx 10 \text{ см}^{-1}$ порівняно зі спектром натрієвої солі) для сполуки хрому (III), аналогічно до ряду комплексів 3d-металів [11].

Досить інформативною в спектрах координаційних сполук 3d-металів з КАФ лігандами естерного типу є інтенсивна смуга поглинання $\nu(\text{P}=\text{O})$ в області 1140 см^{-1} . Порівняльний аналіз ІЧ спектральних даних для “вільного” ліганду та комплексу виявив значний низькочастотний зсув даної смуги поглинання: $\Delta\nu(\text{P}=\text{O}) 130 \text{ см}^{-1}$. Дещо менший зсув спостерігається при порівнянні спектра комплексу з натрієвою сіллю: ($\Delta\nu(\text{P}=\text{O}) = 60 \text{ см}^{-1}$), що, безумовно, доводить наявність координаційного зв'язку $\text{M}-\text{L}$ через атом кисню фосфорильної групи.

Аналізуючи область $500-1100 \text{ см}^{-1}$ у спектрі координаційної сполуки, можна, з урахуванням літературних даних [12], віднести більшість смуг поглинання, зокрема тих, які відповідають деформаціям атомних угруповань при атомі фосфору та деякі валентні коливання, наприклад $\nu(\text{P}-\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ і $(\text{C}-\text{Cl})$. Але положення цих смуг незначною мірою залежить від природи і типу сполук на основі L^- , а отже, в цілому постійні.

Для підтвердження висновків щодо бідентатного способу координації фосфорильних лігандів та їх розташування в координаційному поліедри атома хрому було використано метод РСТА.

Центросиметричний біядерний комплекс (рис. 1, а) має молекулярну будову — $[\text{Cr}_2(\text{L})_4(\mu_2-\text{OCH}_3)_2]$: у комірці між сусідніми молекулами не існує близьких контактів, крім слабких за участю деяких атомів хлору та протонів естерних груп сусідніх молекул ($\sim 0,269 \text{ нм}$).

Атом хрому формує викривлений октаедр $[\text{CrO}_6]$, що містить чотири атоми кисню амідифосфатних і два атоми кисню місткових метоксидних аніонів (див. рис. 1, б).

Таблиця 1. Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук, см^{-1}

Сполука			Віднесення смуг поглинання
H(L)	Na(L)	$[\text{Cr}_2(\text{L})_4(\text{OCH}_3)_2]$	
—	—	—	$\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{спирт}}$
3070	—	—	$\nu(\text{N}-\text{H})$
2960	2955	2980	$\nu_{\text{as+s}}(\text{C}-\text{H})$
2885	2850	2850	
1735	1625	1600	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1455	1460	1470	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1460	1450	1440	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1450	1350	1360	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1190	1190	1190	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1270	1200	1140	$\nu(\text{P}=\text{O})$
1060	1065	1050	$\nu(\text{P}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1035	1040	1045	$\nu(\text{P}-\text{N})$
900	900	960*	$\nu(\text{C}-\text{O})$
835	845	830	$\nu(\text{C}-\text{C})$
780	785	750	$\delta_{\text{as}}(\text{POC})$
730	722	720	$\delta_{\text{s}}(\text{POC})$
675	690	680	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$
	550	540	$\delta(\text{CNP})$
505	495	500	$\delta(\text{OPN}) + \delta(\text{OPO})$

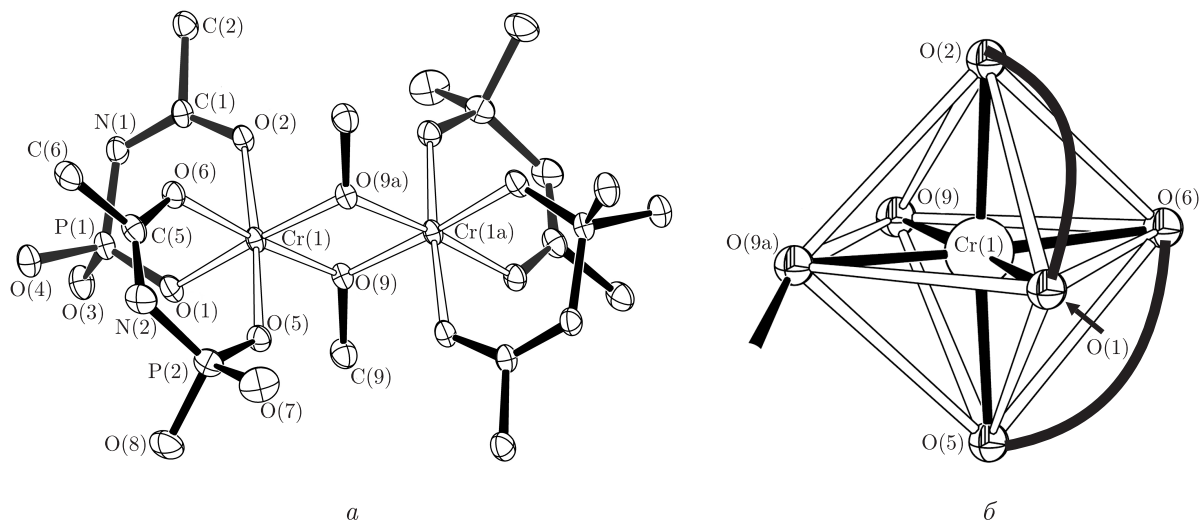


Рис. 1. Будова центросиметричного біядерного комплексу $[\text{Cr}_2(\mathbf{L})_4(\mu_2\text{-OCH}_3)_2]$ (а). Для спрощення не показані атоми хлору трихлорометильних груп та вуглецю в естерних замісниках; координаційний поліедр атома хрому в уявленні викривленого октаедра (б)

Довжина зв'язків (нм) та валентні кути (град) у структурі $[\text{Cr}_2(\mathbf{L})_4(\mu_2\text{-OCH}_3)_2]$:

Cr(1)–O(9)	0,1948(3)	O(5)–Cr(1)–O(1)	88,5(1)
Cr(1)–O(9a)	0,1951(3)	O(5)–Cr(1)–O(2)	175,3(1)
Cr(1)–O(5)	0,1967(3)	O(1)–Cr(1)–O(6)	90,4(1)
Cr(1)–O(1)	0,1977(3)	O(6)–Cr(1)–O(2)	85,1(1)
Cr(1)–O(6)	0,1988(3)	O(9)–Cr(1)–O(2)	93(1)
Cr(1)–O(2)	0,1990(3)	P(1)–O(1)–Cr(1)	125,8(2)
P(1)–O(1)	0,1482(3)	O(1)–P(1)–N(1)	116,1(2)
P(2)–O(5)	0,1488(3)	C(1)–N(1)–P(1)	122,6(3)
P(2)–N(2)	0,1617(5)	C(1)–O(2)–Cr(1)	128,2(3)
N(2)–C(5)	0,1289(6)	P(2)–O(5)–Cr(1)	129,2(2)
C(5)–C(6)	0,1540(7)	O(5)–P(2)–N(2)	115,3(2)
Cr(1)–Cr(1a)	0,2981(1)	C(5)–N(2)–P(2)	123,9(3)
O(9)–Cr(1)–O(9a)	80,3(1)	O(6)–C(5)–N(2)	131,0(4)
O(9)–Cr(1)–O(5)	91,9(1)	C(5)–O(6)–Cr(1)	129,2(3)

Аналогічну будову мають β -дикетонатні комплекси $[\text{Cr}_2(3\text{-ClAA})_4(\text{OCH}_3)_2]$ (**I**), $[\text{Cr}_2(3\text{-BrAA})_4(\text{OCH}_3)_2]$ (**II**) і $[\text{Cr}_2(3\text{-BrAA})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ (**III**), де 3-ClAA і 3-BrAA є відповідно 3-хлоро- і 3-бромоацетилацетонат-аніони) [7, 8].

Фосфорильні ліганди знаходяться у *цис*-положенніях у поліедрі і координуються бідентатно-циклічно через атоми кисню фосфорильних та карбонільних груп.

Утворені шестичленні хелатні металоцикли $\text{Cr}(\text{OCNPO})$ мають площинну будову (рис. 2) у межах 0,0112(9) нм, два таких металоцикли розташовані під кутом $75,1^\circ$.

Атоми вуглецю метоксомістків не належать площині чотирикутника $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$: *транс*-відхилення від СКП становить 0,0767(5) нм, що дещо більше, ніж аналогічне відхи-

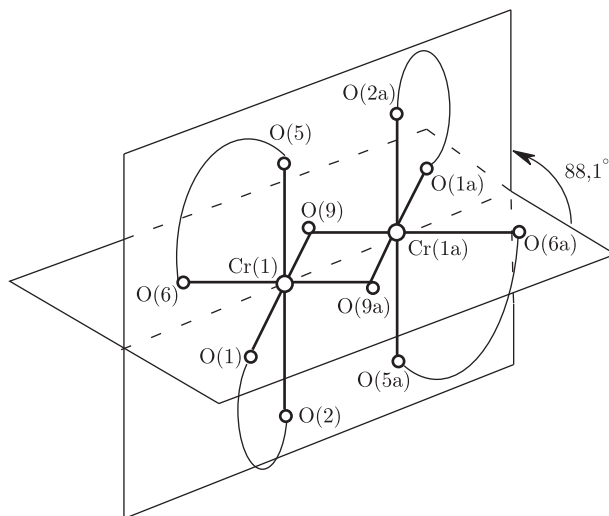


Рис. 2. Схематичне розташування середньоквадратичних площин і кута нахилу між ними в структурі $[\text{Cr}_2(\mathbf{L})_4(\mu_2\text{-OCH}_3)_2]$

лення в **(I)** — 0,058 нм [7]. Для трикутного оточення атома кисню ця величина становила б 0 нм, для тетраедричного — 0,115 нм, тобто в цьому комплексі гібридизація на містковому атомі є проміжною між sp^2 та sp^3 . Дві незалежних відстані Cr–O дорівнюють 0,1948(3) і 0,1951(3) нм, що вказує на симетричність зв'язків, а їх значення практично ідентичні з аналогічними в **(I)**. Те саме стосується і значення відповідних кутів при атомах хрому та кисню: $\angle\text{Cr}(1)\text{-O}(9)\text{-Cr}(1a) = 99,7^\circ$ проти $101,07^\circ$ і $\angle\text{O}(9)\text{-Cr}(1)\text{-O}(9a) = 80,3^\circ$ проти $78,94^\circ$ в **(I)**.

Контакт Cr(1)–Cr(1a) становить 0,2981 нм проти 0,3025 нм у **(I)**, а середні відстані Cr–O(P) та Cr–O(C) становлять 0,1972(3) і 0,1989(3) нм відповідно, майже цілком аналогічно відстані C–O порівняно з β -дикетонатним комплексом [7].

КАФ ліганд має стандартну для координаційних сполук з 3d-металами геометрію [4, 11]: відповідні усереднені відстані в хелатних фрагментах мають такі значення: PO = 0,1485(3) Е; PN = 0,1622(4) нм; CO = 0,1264(8) нм; CN = 0,1296(6) нм.

Таким чином, характерними структурними особливостями для даного типу комплексів, що подібні як для лігандів β -дикетонатного типу, так і для КАФ лігандів, є O,O'-донорний бідентатно-циклічний спосіб координації і площинна будова шестичленних хелатних металоциклів. Це проявляється, незважаючи а ні на несиметричність самих лігандів, а ні на викривлення октаедричного оточення Ц. А. А отже, можна передбачити подібність і у властивостях цих комплексів, і в їх подальшому застосуванні [13, 14].

Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України (проект Ф25/193-2008).

1. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии*. – 2005. – **74** (12). – С. 1193–1215.
2. Davies H. O., Brooks J. J., Jones A. C. et al. Synthesis and crystal structures of three new strontium β -diketonate complexes: $[\text{Sr}(\text{tmhd})_2(\text{}^i\text{PrOH})_4]$, $[\text{Sr}_2(\text{tmhd})_4(\text{dmaeH})_2(\mu_2\text{-dmaeH})_2]$ and $[\text{Sr}_4(\text{tmod})_8]$ // *Polyhedron*. – 2001. – **20**. – P. 2397–2403.
3. Prudy A. P., Berry A. D., Holm R. T. et al. Chemical vapor deposition experimental using nev fluorinated acetylacetonates of calcium, strontium and barium // *Inorg. Chem.* – 1989. – **28**. – P. 2799–2803.

4. *Trush E. A., Ovchynnikov V. A., Domasevitch K. V. et al.* Octahedral complexes of Fe(III) with phosphorylic ligands closely related to β -diketones // *Z. Naturforsch.* – 2002. – 57b. – P. 746–750.
5. *Труш Є. А., Труш В. А., Домасевич К. В. та ін.* Структура різнолігандних комплексів перехідних металів з карбациламідодифосфатами та диметилсульфоксидом // *Доп. НАН України.* – 2003. – № 3. – С. 146–150.
6. *Trush E. A., Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A. et al.* Metal carbacylamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization // *Polyhedron.* – 2003. – **22**, No 9. – P. 1221–1229.
7. *Estes E. D., Scaringe R. P., Hatfield W. E., Hodgson D. J.* Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of the Alkoxo-Bridged Chromium (III) Dimer Di- μ -methoxy-bis[bis(3-chloro-2,4-pentanedionato)-chromium (III)] // *Inorg. Chem.* – 1976. – **15**, No 5. – P. 1179–1182.
8. *Estes E. D., Scaringe R. P., Hatfield W. E., Hodgson D. J.* Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of the Alkoxo-Bridged Chromium (III) Dimer Di- μ -methoxy-bis[bis(3-bromo-2,4-pentanedionato)chromium(III)] and Di- μ -ethoxy-bis[bis(3-bromo-2,4-pentanedionato)chromium(III)] // *Ibid.* – 1977. – **16**, No 7. – P. 1605–1610.
9. *Амирханов В. М., Труш В. А.* Свойства и строение диметилового эфира трихлороацетиламидодифосфорной кислоты // *Журн. общ. химии.* – 1995. – **65**, № 7. – С. 1120–1124.
10. *CCDC*, No 679429. – Univ. Chem. Lab.; Lensfield Road. – Cambridge CB 2 1 EW, UK.
11. *Bundy E. A., Amirkhanov V. M., Vladimir A. Ovchynnikov V. A. et al.* β -Diketonates and their analogs: stabilization of the dimeric $M_2\{L\}_4(D)_2$ ($M = Co, Ni$) core in the complexes with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate $\{CCl_3CC(O)NP(O)(OCH_3)_2\}^-$ // *Z. Naturforsch.* – 1999. – 54b. – P. 1033–1038.
12. *Trush V. A., Domasevitch K. V., Amirkhanov V. M., Sieler J.* Structure of Tl (18-crown-6){Cl₃CC(O)NP(O)(OCH₃)₂}: Coordination of the ionic multidentate weakens the interaction of the metal atom with the crown ether // *Ibid.* – 1999. – 54b. – P. 451–455.
13. *Brandani S., Brandani V., Di Giacomo G.* Solubility of acetylacetonates of chromium and iron in mixed organic solvents // *Cazzetta Chim. Italiana.* – 1994. – **124**. – P. 295–297.
14. *Чернушенко Е. А., Виниченко И. Г., Зегжда Г. Д. и др.* Электронные спектры цистеинатов хрома (III) // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія.* – 2001. – № 6. – С. 12–14.

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 03.04.2008