

УДК 548.736+546.57

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА ТРИФТОРАЦЕТАТА КАДМИЯ(II) С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

© 2019 г. Ю. В. Кокунов<sup>1</sup>, В. В. Ковалев<sup>1, \*</sup>, Ю. Е. Горбунова<sup>1</sup>, А. В. Чураков<sup>1</sup>, С. А. Козюхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: kovavlad@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.12.2018 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 11.02.2019 г.

Синтезировано соединение кадмия  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  и определена его кристаллическая структура. Кристаллы моноклинные: пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 20.318(4)$ ,  $b = 10.432(2)$ ,  $c = 18.661(4)$  Å,  $\beta = 104.18(1)^\circ$ ,  $V = 3834.8(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.495$  г/см<sup>3</sup>. Атом Cd, расположенный на кристаллографической оси второго порядка, имеет искаженную октаэдрическую координацию за счет четырех атомов кислорода кристаллографически эквивалентных лигандов трифторацетата и двух атомов фосфора трифенилфосфина. Атомы фтора трифторацетатных групп статистически разупорядочены по трем равновероятным позициям каждый. Соединение обладает люминесцентными свойствами.

*Ключевые слова:* трифторацетат кадмия, трифенилфосфин, структура, люминесценция

DOI: 10.1134/S0132344X19070041

Фосфиновые лиганды продолжают играть большую роль в координационной и элементарно-органической химии переходных  $d$ -металлов, которые широко используются в катализе [1]. Элементы главных подгрупп также образуют комплексные соединения с фосфинами, хотя их исследования встречаются заметно реже [2]. Фосфиновые комплексы Zn(II), Cd(II) и Hg(II) известны давно. Однако более поздние работы в основном касались соединений Zn(II) и Hg(II). Основные типы комплексов кадмия с фосфинами были установлены ранее, но только небольшое число работ появилось в последнее время [2]. Из-за широкого применения кадмия в промышленных изделиях и его токсических свойств удалению Cd из водных сред уделяется большое внимание, в частности с использованием органофосфорных производных [3]. С этими лигандами соли кадмия образуют как дискретные, так и димерные соединения с тетраэдрическим и пятикоординационным окружением Cd(II) [4–10].

Известно, что состав и строение фосфиновых комплексов Cd(II) зависят от природы противоионов и объемных характеристик фосфинов. Галогенидные комплексы имеют, как правило, составы  $\text{CdHal}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  и  $\text{Cd}_2\text{Hal}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2$  с искаженным тетраэдрическим окружением иона металла. Ион  $\text{Cd}^{2+}$  имеет октаэдрическое строение в  $\text{Cd}[\text{P}(\text{цикло-C}_6\text{H}_{11})_3]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  с алифатиче-

ским фосфином и  $\text{NO}_3^-$ -группой. Полимерное строение наблюдается в соединении  $\text{Cd-Cl}_2(\text{PhMe}_2\text{P})$  с мостиковыми атомами хлора и пятикоординационным окружением центрального атома в форме тригональной бипирамиды. При использовании хелатного аниона в соединении  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2\text{PEt}_3$  у иона  $\text{Cd}^{2+}$  реализуется искаженная тетрагональная пирамида. Сведения о комплексах Cd(II), содержащих одновременно трифенилфосфин и карбоксилатные группы ограничены только данными о синтезе и структуре  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  – димерного соединения благодаря мостиковой функции трифторацетатных анионов [11, 12]. Известно, что характер координации карбоксилатных анионов зависит от природы донорных лигандов, сосуществующих во внутренней сфере металла. Можно полагать, что изменение условий реакции трифторацетата Cd(II) с  $\text{PPh}_3$  приведет к образованию комплекса с другим типом координации трифторацетатных анионов.

Соединение  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  получали в среде этилового спирта при эквимольном соотношении трифторацетата кадмия и  $\text{Ph}_3\text{P}$  [11, 12]. В настоящей работе взаимодействием трифторацетата кадмия с  $\text{Ph}_3\text{P}$  в среде ацетонитрила при соотношении  $\text{Cd(II)} : \text{PPh}_3 = 1 : 2$  синтезирован комплекс  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  (I), изученный методами РСА и фотолюминесценции (ФЛ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидроокись кадмия, трифенилфосфин квалификации “х. ч.” и 99%-ную трифторуксусную кислоту фирмы Мерск. Трифторацетат кадмия получали нагреванием на водяной бане суспензии  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  с  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (соотношение 1 : 2) в водно-спиртовом растворе (1 : 1) до растворения гидроокиси с последующей фильтрацией и упариванием фильтра до консистенции сиропа. После охлаждения последнего закристаллизованный продукт растирали, нагревали в вакууме при 110–120°C в течение часа и затем анализировали. Полученное соединение отвечает составу  $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (найдено, %: С 14.08; вычислено, %: С 14.08).

**Синтез I.** Растворяли 0.30 г (0.88 ммоль) трифторацетата в 10 мл ацетонитрила и 0.46 г (1.75 ммоль) трифенилфосфина в 10 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , растворы смешивали и выдерживали смесь в течение 1.5 ч. Затем декантацией отделяли от раствора первую порцию выделившейся твердой фазы, которую в дальнейшем не изучали из-за непригодности для проведения РСА. Из маточника при медленном испарении растворителя получали кристаллы, отделяли их от раствора, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход I 40%. Кристаллы отвечают составу  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ .

Найдено, %:	С 55.74;	Н 3.57.
Для $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Cd}$ (I)		
вычислено, %:	С 55.55;	Н 3.49.

**РСА I** получен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS-97) [13] и уточнена МНК в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов (SHELXL-97) [14]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение по модели “наездника” с фиксированными изотропными температурными параметрами. Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Кристаллографические данные структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных: (CCDC № 1879877; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Спектры ФЛ соединения I записывали при комнатной температуре на спектрометре PE LS-55 (разрешение 0.5 нм, щель варьировали в диапазоне от 7 до 10 нм) с использованием приставки для твердотельных образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре I атом Cd, расположенный на кристаллографической оси второго порядка, имеет октаэдрическую координацию за счет четырех атомов кислорода эквивалентных хелатных лигандов трифторацетата и двух кристаллографически эквивалентных атомов фосфора трифенилфосфина ( $\text{Cd}(1)-\text{O}(1)$  2.293(1),  $\text{Cd}(1)-\text{O}(1)^{\#1}$  2.293(1),  $\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$  2.613(4),  $\text{Cd}(1)-\text{O}(2)^{\#1}$  2.613(4),  $\text{Cd}(1)-\text{P}(1)$  2.590(1),  $\text{Cd}(1)-\text{P}(1)^{\#1}$  2.590(1), углы при атоме Cd(II) – табл. 2). В результате такого взаимодействия лигандов образуется искаженный октаэдрический комплекс I (рис. 1). Атомы фтора трифторацетата статистически разупорядочены по трем позициям каждый ( $\text{C}(20)-\text{F}_{\text{средн.}}$   $1.35 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ). Отметим также, что трифторацетатный ион слабо связан с ионами  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Cd}-\text{O}(2)$  2.613(4) Å). Минимальный угол  $\text{O}(1)\text{Cd}(1)\text{O}(2)$   $52.5(1)^\circ$ , максимальный  $-\text{P}(1)\text{Cd}(1)\text{O}(2)^{\#1}$   $146.18(9)^\circ$  (табл. 2). Вероятно, такая ориентация лигандов вызывает заметное искажение координационного полиэдра (КП) иона  $\text{Cd}^{2+}$ .

Отметим, что структура I с ароматическим фосфином и  $\text{Cd}[\text{P}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_3]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (II) с алифатическим, несмотря на различный состав, имеют сходные кристаллографические характеристики и строение КП иона  $\text{Cd}^{2+}$ . В II ион  $\text{Cd}^{2+}$  также расположен на кристаллографической оси второго порядка и имеет октаэдрическое окружение за счет четырех атомов O двух эквивалентных бидентатных нитрат-ионов ( $\text{Cd}-\text{O}(1)$  2.575(8) Å и  $\text{Cd}-\text{O}(2)$  2.405(9) Å) и двух эквивалентных атомов P алифатических фосфинов ( $\text{Cd}-\text{P}$  2.602(2) Å). Расстояния Cd–P имеют близкие значения 2.590(1) Å (I) и 2.602(2) Å (II). Углы PCdP  $122.12(5)^\circ$  (I) и  $139.56(9)^\circ$  (II).

Спектр ФЛ соединения I имеет интенсивный пик при 485 нм, обусловленный электронными переходами внутри трифенилфосфинового лиганда (рис. 2). Свободный  $\text{PPh}_3$  люминесцирует при 500 [15], 447 нм [16]. При координации  $\text{PPh}_3$  к ионам металлов в спектрах ФЛ  $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{L}$  ( $\text{L} = n\text{-толуолсульфонат}$ ) [16],  $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{L}$  [15] и  $\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  [17] появляются полосы при 487, 513 и 455 нм соответственно.

Таким образом, мы получили второе соединение кадмия, содержащее во внутренней сфере одновременно карбоксилатный анион и трифенилфосфин состава  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  ( $\text{Cd} : \text{P} = 1 : 2$ ). В этом соединении карбоксилатный анион проявляет хелатные свойства в отличие от  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  ( $\text{Cd} : \text{P} = 1 : 1$ ) [11, 12], где карбоксилатный анион – мостиковый лиганд.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и основные характеристики эксперимента для структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	862.98
Цвет, габитус	Желтый, блок
Размер кристалла, мм	0.18 × 0.16 × 0.09
Сингония; пр. гр.	Моноклинная; <i>C2/c</i>
Параметры ячейки:	
<i>a</i> , Å	20.318(4)
<i>b</i> , Å	10.432(2)
<i>c</i> , Å	18.661(4)
β, град	104.18(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3834.8(13)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.495
μ <sub>Mo</sub> , мм <sup>-1</sup>	0.722
<i>F</i> (000)	1736
<i>T</i> , К	293(2)
Излучение (λ, Å)	MoK <sub>α</sub> (1.71073)
Тип сканирования	ω
Область θ, град	2.07–26.96
Интервалы индексов	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 1, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 1
Общее число отражений/независимых ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4588/3768 (0.0291)
Полнота по θ = 26°, %	100
Число отражений с <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )	2362
Поправка на поглощение	Полуэмпирическая, по эквивалентам
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.8811/0.9313
Число уточняемых параметров	252
GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031
<i>R</i> ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0356, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0899
<i>R</i> (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0917, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1053
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.612, –0.548

**Таблица 2.** Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в структуре I\*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)–O(1)	2.293(3)	Cd(1)–O(2)	2.613(4)
Cd(1)–P(1)	2.590(1)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Cd(1)O(1) <sup>#1</sup>	139.6(2)	P(1)Cd(1)O(2) <sup>#1</sup>	146.18(9)
O(1)Cd(1)P(1) <sup>#1</sup>	97.64(9)	O(1)Cd(1)O(2)	52.50(12)
O(1)Cd(1)P(1)	101.61(9)	P(1) <sup>#1</sup> Cd(1)O(2)	146.18(9)
P(1) <sup>#1</sup> Cd(1)P(1)	122.12(5)	P(1)Cd(1)O(2)	83.54(10)
O(1)Cd(1)O(2) <sup>#1</sup>	95.52(13)	O(2) <sup>#1</sup> Cd(1)O(2)	84.15(18)

\* Симметрические преобразования эквивалентных атомов: <sup>#1</sup> –*x* + 1, *y*, –*z* + 1/2.

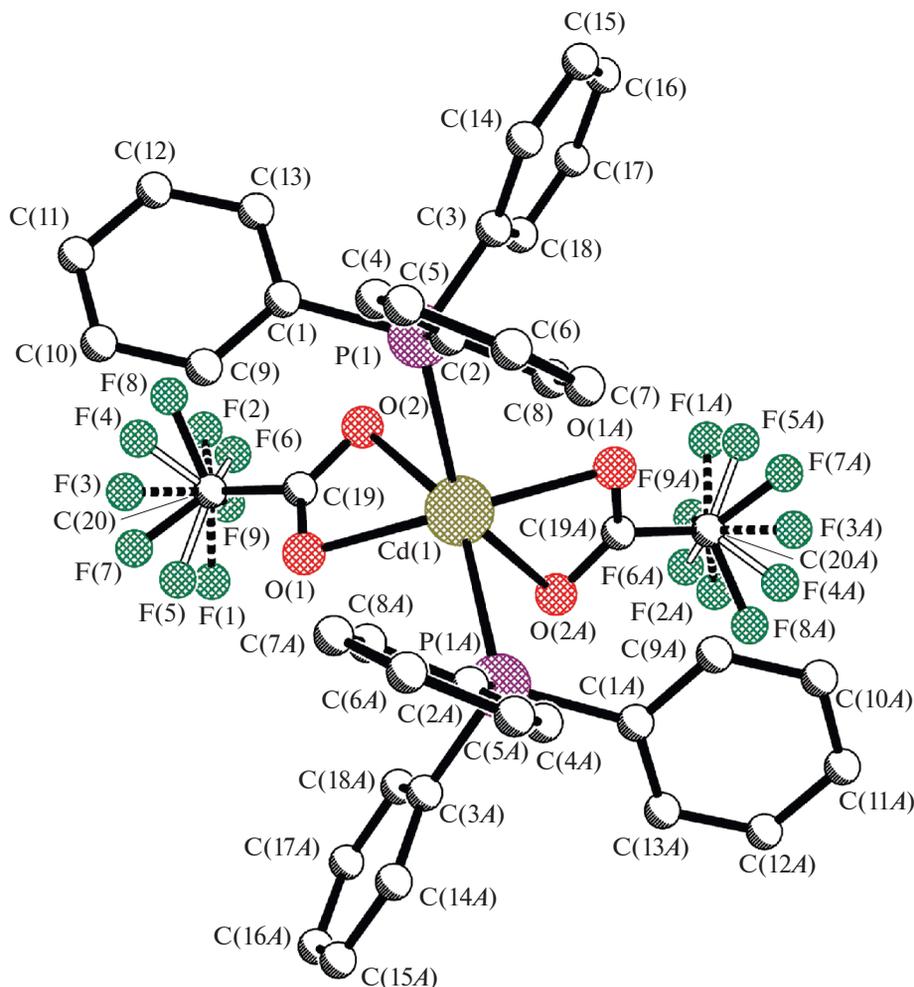


Рис. 1. Строение молекулярного комплекса  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grabtree R.H.* The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. John Wiley and Sons, 2005.
2. *Bart J., Levason W., Reid G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 260. P. 65.
3. *Parus A., Wieszczycka K., Olszanowski A.* // *Hydrometallurgy.* 2011. V. 105. P. 284.
4. *Kessler J.M., Reeder J.H., Vac R. et al.* // *Magn. Reson. Chem.* 1991. V. 29. P. 94.
5. *Dakternieks D., Hoskins B., Rolls C., Tielink E.* // *Aust. J. Chem.* 1986. V. 39. P. 713.
6. *Cameron A.F., Forrest K.P., Ferguson G.* // *J. Chem. Soc. A.* 1971. P. 1286.

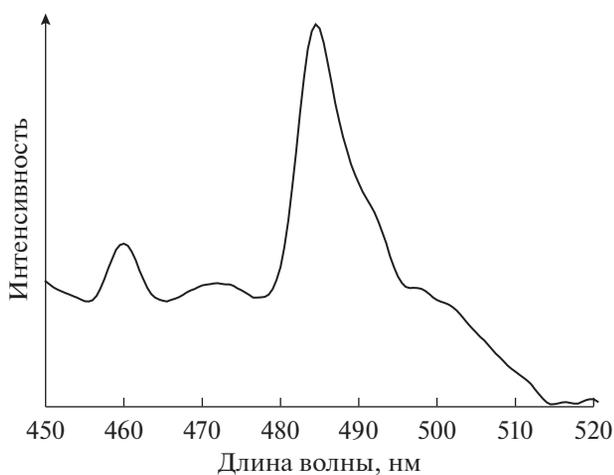


Рис. 2. Спектр ФЛ  $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 230$  нм.

7. *Bell N.A., Dee T.D., Goldstein M., Nowell I.W.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 38. P. 191.
8. *Zeng D., Hampden-Smith M.J., Alam T.M., Rheingold A.L.* // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 2715.
9. *Darensbourg D.J., Rainey P., Larkins D.L., Reibenspies H.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 473.
10. *Goel R.G., Henry W.P., Oliver M.J., Beauchamp A.L.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 3924.
11. *Goel R.G., Jha N.K.* // Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 3267.
12. *Allman T., Goel R.G., Jha N.K., Beauchamp A.L.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 7. P. 914.
13. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
14. *Sheldrick G.M.* // SHELXL-97. Program for the Refinement of Structures. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
15. *King C., Khan M.N.I., Staples R.J., Facker J.P.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 3236.
16. *Li F.-F., Ma J.-F., Yang J. et al.* // J. Mol. Struct. 2006. V. 787. P. 106.
17. *Prida E., Bonometti E., Rabezzana R. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 70. P. 35.