

УДК 546.561:54.162

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{DMF})]_2$

© 2003 А.Ю. Кошечая, В.А. Стародуб

В системе $\text{CuCl}-\text{PPh}_3-\text{DMF}$ были получены кристаллы комплекса $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{DMF})]_2$. Кристаллографические данные: триклинная, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=8.6880(17)$ Å, $b=9.0360(18)$ Å, $c=14.2410(3)$, $\alpha=83.21(3)^\circ$, $\beta=74.70(3)^\circ$, $\gamma=64.32(3)^\circ$, $T=200$ К.

Введение

Комплексы солей Cu(I) с фосфиновыми лигандами в стехиометрии 1:1, 1:2, 1:3, 2:3 и 1:4 известны уже давно [1, 2]. Зачастую, в реакциях $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ и $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ при использовании DMF в качестве растворителя, образуются аддукты типа $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]_2(\text{DMF})$ и $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4\cdot\text{DMF}$ [1]. Нами получен комплекс иной стехиометрии в системе $\text{CuCl}-\text{PPh}_3-\text{DMF}$ при соотношении компонентов 1:1:1.

Результаты и их обсуждение

Для синтеза комплекса $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{L}]_n$ использовали разбавленные растворы исходных компонентов в DMF (где L — синтезированный нами лиганд пиридин-2-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион [3]). Вместо ожидаемого нами комплекса $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{L}]_n$, были выделены бесцветные кристаллы $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{DMF})]_2$ (1), стабильные на воздухе.

Анализ молекулярной структуры показывает, что комплекс представляет собой димер (рис.1), молекулы которого образуют «рыхлую» структуру без укороченных контактов между ними (рис.2). Комплекс кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$.

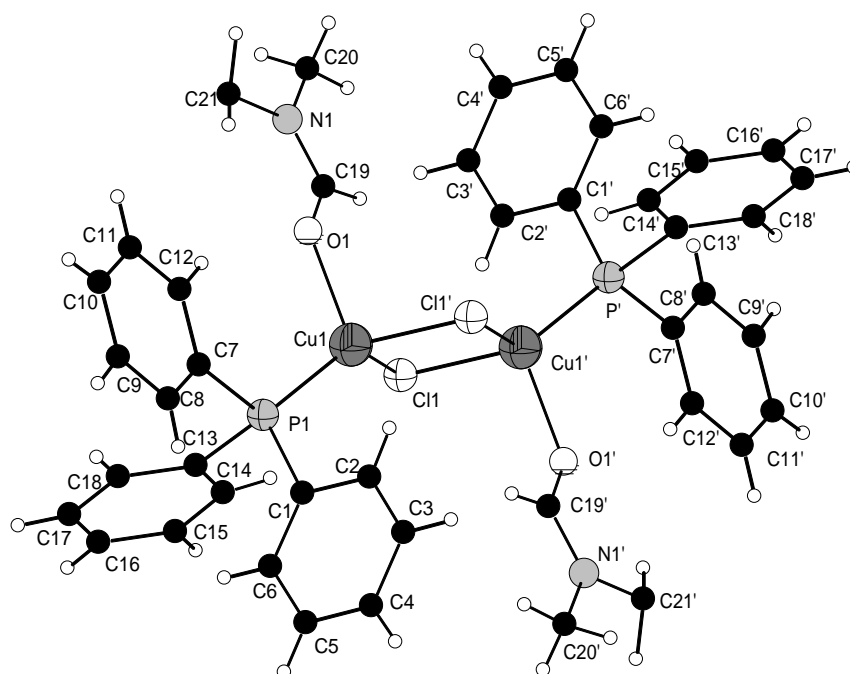
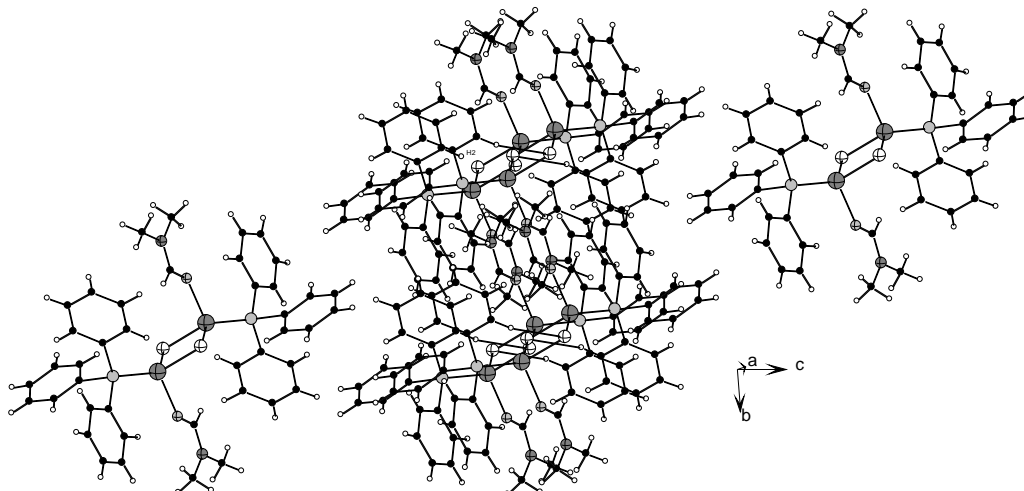


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 1

Таблица 1. Длины связей (\AA) и валентные углы ($^\circ$) в соединении 1

O(1)-C(19)	1.233(2)	C(3)-C(4)	1.379(4)
O(1)-Cu(1)	2.1282(16)	C(4)-C(5)	1.372(4)
N(1)-C(19)	1.325(2)	C(5)-C(6)	1.387(3)
N(1)-C(20)	1.444(3)	C(7)-C(8)	1.391(2)
N(1)-C(21)	1.443(3)	C(7)-C(12)	1.392(3)
P(1)-C(7)	1.8219(17)	C(8)-C(9)	1.388(3)
P(1)-C(1)	1.8234(19)	C(9)-C(10)	1.374(3)
P(1)-C(13)	1.8221(17)	C(10)-C(11)	1.376(3)
P(1)-Cu(1)	2.1792(8)	C(11)-C(12)	1.388(3)
Cl(1)-Cu(1)	2.3673(9)	C(13)-C(18)	1.389(2)
Cl(1) ^[a] -Cu(1)	2.3686(7)	C(13)-C(14)	1.394(2)
Cu(1)'-Cl(1)	2.3686(7)	C(14)-C(15)	1.379(3)
C(1)-C(2)	1.388(3)	C(15)-C(16)	1.378(3)
C(1)-C(6)	1.391(3)	C(16)-C(17)	1.378(3)
C(2)-C(3)	1.385(3)	C(17)-C(18)	1.388(3)
C(19)-O(1)-Cu(1)	127.86(13)	P(1)-Cu(1)-Cl(1)'	121.83(3)
C(19)-N(1)-C(20)	121.95(19)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)'	96.55(3)
C(19)-N(1)-C(21)	120.71(18)	C(2)-C(1)-C(6)	118.82(17)
C(20)-N(1)-C(21)	117.30(19)	C(2)-C(1)-P(1)	117.09(14)
C(7)-P(1)-C(1)	103.01(8)	C(6)-C(1)-P(1)	124.09(14)
C(7)-P(1)-C(13)	102.51(8)	C(3)-C(2)-C(1)	120.82(19)
C(1)-P(1)-C(13)	103.58(8)	C(4)-C(3)-C(2)	119.5(2)
C(7)-P(1)-Cu(1)	115.94(6)	C(5)-C(4)-C(3)	120.54(19)
C(1)-P(1)-Cu(1)	113.56(7)	C(4)-C(5)-C(6)	120.1(2)
C(13)-P(1)-Cu(1)	116.47(6)	C(5)-C(6)-C(1)	120.18(19)
Cu(1)-Cl(1)- Cu(1)'	83.45(3)	C(19)-O(1)-Cu(1)	119.06(16)
O(1)-Cu(1)-P(1)	109.96(5)	C(19)-N(1)-C(20)	123.57(13)
O(1)-Cu(1)-Cl(1)	100.36(5)	C(19)-N(1)-C(21)	117.36(13)
P(1)-Cu(1)-Cl(1)	122.74(3)	C(20)-N(1)-C(21)	120.02(18)
O(1)-Cu(1)-Cl(1)'	101.65(5)	C(7)-P(1)-C(1)	120.28(19)

^[a] Координаты эквивалентных атомов определяются следующими преобразованиями симметрии: -x, -y, -z+1

Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения **1** вдоль оси *c*

Обычно, как и в нашем случае, в фосфиновых комплексах солей **Cu(I)** атомы меди имеют квазитетраэдрическое окружение, которое образовано одной молекулой **PPh₃**-лиганда, молекулой растворителя (**DMF**) и двумя мостиковыми атомами хлора. Центральный фрагмент таких комплексов имеет ромбовидную форму, которую образуют по два атома меди и хлора, углы **Cu—Cl—Cu** и **Cl—Cu—Cl** составляют 83.45 и 96.55° соответственно. Длины связей **Cu—Cl** равны 2.367 и 2.369 Å, как и в аналогичных комплексах **CuX** (**X**—галоген) с фосфинами. Связи **Cu—P** в нашем комплексе немного короче и составляют 2.179 Å. Так, например, в комплексе **[Cu(PPh₃)Cl]₄** [2] длины этих связей находятся в интервале от 2.363 до 2.505 Å. В комплексе **[Cu(PPh₃)₂Br]**, в котором атомы меди имеют тригональное окружение, длины связей **Cu—P** лежат в диапазоне 2.26 - 2.28 Å, а в **[Cu(PPh₃)Cl]₄** это расстояние составляет 2.192 Å [2]. В соединении, **[Cu(PPh₃)Cl]₆·DMF** в котором молекулы **DMF** не координированы, аналогичные длины связей имеют большие значения - от 2.217 до 2.262 Å [4].

В соединении **1** молекулы **DMF** координированы через атом кислорода. Стоит отметить, что координационная связь **Cu—O** достаточно прочна. Об этом свидетельствует укорочение расстояния **Cu—O** до 2.128 Å. Для сравнения, в описанном в литературе комплексе, в котором имеется координированная молекула **DMF**, а атом меди находится в квадратно-пирамидальном окружении, расстояние **Cu—O** составляет 2.433 Å [5]. Претерпевают изменения и другие связи. Так, межатомное расстояние **C—O** в молекуле **DMF** равно 1.233 Å. В комплексах с не координированными молекулами **DMF** длина связи **C—O** имеет значение 1.375 Å [4], тогда как длина связи **C—N** изменяется от 1.206 Å до 1.325 Å.

В заключении стоит отметить, что **Cu(I)**-галогенидные комплексы при низких соотношениях фосфин:**CuX** обычно имеют полимерную структуру. Поэтому образование димерного комплекса при соотношении 1:1 в нашем случае является весьма необычным.

Экспериментальная часть

Работа выполнена с использованием стандартной шленк-технологии в атмосфере сухого чистого азота. Растворители были очищены и высушены по стандартным методикам. Элементный анализ выполнен на автоматическом приборе "Vario EL" фирмы "Elementar".

Рентгеноструктурное исследование кристаллов проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Bruker P4" (MoK α , графитовый монохроматор). Для снижения амплитуды тепловых колебаний был выполнен низкотемпературный сбор данных при $T=200(2)$ К. Измерение интенсивностей выполнено методом ω -сканирования в интервале углов $4.37^\circ \leq 2\theta \leq 31.77^\circ$. Всего измерено 7610 отражений, из которых 4242 независимых ($R_{\text{int}}=0.0282$) и 3797 наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$. Кристаллографические данные:

$\text{C}_{42}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, $M_r=868.77$, триклинная пр.гр $P\bar{1}$, $a=8.6880(17)$ Å, $b=9.0360(18)$ Å, $c=14.241(3)$ Å, $\alpha=83.21(3)^\circ$, $\beta=74.70(3)$, $\gamma=64.32(3)$, $V=971.8(3)$ Å³, $Z=2$, $d_{\text{выч}}=1.484$ г/см³, $F(000)=448$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.711$ Å. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении. Атомы водорода введены геометрически и уточнялись по модели "наездника" с $U_{\text{изо}}=1.2U_{\text{экв}}$ соответствующего углеродного атома. Окончательные показатели достоверности: $R=0.032$, $wR=0.100$ по наблюдаемым и $R=0.036$, $wR=0.107$ по всем независимым отражениям, $S=0.907$. Длины связей и валентные углы даны в табл. 1. Для выполнения расчетов и изготовления иллюстраций использованы программы "SHELX-97" [6] и "Diamond".

Подробную информацию и копии данных о кристаллической структуре **1** можно бесплатно получить в Кембриджском Банке структурных данных по адресу: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK [Fax: +44-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]. Регистрационный номер соединения 232699.

К 62 мг (0.63 ммоль) CuCl по каплям добавляли 164.2 мг (0.63 ммоль) PPh_3 , растворенного в 2 мл DMF. К полученному раствору был добавлен раствор лиганда **L** (94.4 мг, 0.313 ммоль) в 4 мл DMF. Через две недели при комнатной температуре образовались бесцветные кристаллы комплекса **1**. Выход 182 мг (67 %). Найдено, %: C 58.18; H 5.12; N 3.21; Cl 8.19. $\text{C}_{42}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: C 58.07; H 5.10; N 3.24; Cl 8.16.

Авторы благодарны проф. Д.Фенске за проведение рентгеноструктурного анализа и предоставление возможности выполнить экспериментальную часть работы в Институте неорганической химии Университета г.Карлсруэ (Германия).

Литература

1. Reichle W.T. Inorg. Chim. Acta. 1971. V.5. P.325.
2. McAuliffe C.A., Levason W. Phosphine, Arsine, Stibine Complexes of the Transition Elements. Elsevier scientific publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York. 1979. p.201–205.
3. Кошевая А.Ю., Стародуб В.А., Фенске Д. Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев. 2003. С.285.
4. Churchill M.R., Bezman S.A., Osborn J.A., Wormald J. Inorg. Chem. 1972. V.11. P.1818.
5. Zang S.Q., Tao R.J., Wang Q.L., Hu N.H., Cheng Y.X., Nin J.Y., Liao D.Z. Inorg. Chem. 2003. V.42. P.761.
6. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal structure Solution. Goettingen, Germany, 1997.

Поступила в редакцию 4 ноября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). A.Yu.Koshevaya, V.A.Starodub. Synthes and Crystal Structure of $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{DMF})_2]$ complex.

Colorless crystals of $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{DMF})_2]$ were obtained in the system $\text{CuCl} - \text{PPh}_3 - \text{DMF}$ Crystal data: triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=8.6880(17)$ Å, $b=9.0360(18)$ Å, $c=14.2410(3)$ Å, $\alpha=83.21(3)^\circ$, $\beta=74.70(3)^\circ$, $\gamma=64.32(3)^\circ$ $Z=2$, $T=200$ K.