

УДК 548.3:549.452:546.183:547.361

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНОКУПРАТОВ(I)
АЛЛИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ****Г.В. Нощенко¹, Н.Ф. Саливон¹, Б. Зарыхта², В.В. Олийник²**¹Национальный лесотехнический университет Украины, Львов

E-mail: NoschenkoG@ukr.net

²Опольский университет, Польша*Статья поступила 6 января 2012 г.*

Методами переменного-токового электрохимического синтеза впервые получены галогенкупраты аллильного производного фосфония состава $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})\text{CuX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ (I), Cl (II)). Соединение I кристаллизуется в пр. гр. $P2_1$, $a = 9,6341(3)$, $b = 12,4167(4)$, $c = 9,9618(4)$ Å, $\beta = 117,484(5)^\circ$, $Z = 2$. Соединение II кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$, $a = 9,9725(5)$, $b = 15,4586(8)$, $c = 13,7557(5)$ Å, $\beta = 90,429(4)^\circ$, $Z = 4$. В структурах I и II квазилинейные анионы CuX_2^- удерживаются водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ внутри каркаса, образованного посредством стекинга фенильных групп из катионов $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+$. Аллильные группы не участвуют в координации с атомами меди(I).

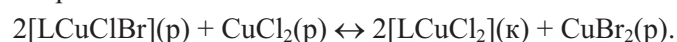
Ключевые слова: кристаллическая структура, медь(I), аллилфосфоний, стекинг, слабые водородные связи, фенильный клинч, гомосопряжение, гиперконъюгация.

Галогенкупраты(I) алкилтрифенилфосфония привлекают внимание исследователей как поверхностно-активные вещества [1], ингибиторы коррозии металлов [2], прототипы ионообменных смол [3] и молекулярных замков (molecularr zippers) [4], но особенно как модели биологически активных веществ и инструменты для исследования внутриклеточных процессов [5]. Это обусловлено тем, что липофильные катионы алкилтрифенилфосфония имеют повышенную способность проникать сквозь мембраны митохондрий, а медь, как известно, участвует в окислительно-восстановительных процессах митохондрии. Важным шагом на пути к более глубокому пониманию поверхностной активности и биохимических свойств этих веществ является изучение их надмолекулярного строения. Известно, что кристаллическая структура галогенкупратов алкилтрифенилфосфония определяется π -стекингом фенильных групп и слабыми водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$. Однако, по причине структурной лабильности катионов и тенденции CuX к образованию многоядерных анионов, даже простейшие представители этого типа соединений являются сложными объектами для кристаллической инженерии. В качестве модельных соединений для структурного изучения этого феномена были выбраны галогенкупраты(I) аллилтрифенилфосфония $((\text{RPh}_3\text{P})\text{CuX}_2)$. Использование в качестве алкенильного заместителя R аллильной группы предполагало исследовать влияние атома фосфора на находящуюся в β -положении к нему группу $\text{C}=\text{C}$.

В этой работе представлен синтез, а также результаты рентгеноструктурного и кристаллохимического анализа комплексных соединений состава LCuX_2 ($\text{L} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{Br}$ (I), Cl (II)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мелкие бесцветные кристаллы соединения **I** ($\rho = 1,56 \text{ г/см}^3$) образуются с количественным выходом через несколько минут после растворения 0,14 г (1 ммоль) CuBr в этанольном растворе, содержащем 0,5 г (1,3 ммоль) LBr . Более крупные и качественные кристаллы **I** для рентгеноструктурного исследования получали переменным-токовым электрохимическим синтезом [6] на медных электродах из 5 мл этанольного раствора, содержащего 0,07 г (0,3 ммоль) CuBr_2 и 0,12 г (0,3 ммоль) LBr . Пригодные для РСА кристаллы соединения **II** получали аналогично из спиртового раствора, содержащего 0,17 г (1 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,12 г (0,3 ммоль) LBr . Хлорид меди(II) взят в избытке для вытеснения ионов брома из комплекса. Положительный результат, полученный при этом, подтверждает правильность сделанного предположения о смещении вправо установившегося равновесия:



Соединения **I** ($t_{\text{пл}} = 105\text{—}106 \text{ }^\circ\text{C}$) и **II** ($t_{\text{пл}} = 112\text{—}113 \text{ }^\circ\text{C}$) в воде и спирте заметно не растворимы, однако хорошо растворяются в ацетонитриле. В воде при $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ гидролитически разлагаются с образованием желтого $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В сухой атмосфере сохраняются больше месяца без видимых изменений.

Экспериментальные данные для **I** и **II** получены на дифрактометре CCD Xcalibur (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при 293(2) К: **I** $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{PCuBr}_2$, $M = 526,7 \text{ г/моль}$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1$, $a = 9,6341(3)$, $b = 12,4167(4)$, $c = 9,9618(4) \text{ \AA}$, $\beta = 117,484(5)^\circ$, $V = 1057,18(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,654 \text{ г/см}^3$, $\mu = 4,889 \text{ мм}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 59^\circ$, $F(000) = 520$, всего измерено 8535 отражений, в том числе 5135 независимых, 234 уточняемых параметра, весовая схема $[\sigma(F_0)^2 + 0,0001 F_0^2]^{-1}$, $R = 0,0217$, $R_w = 0,0227$; **II** $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{PCuCl}_2$, $M = 426,8 \text{ г/моль}$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 9,9725(5)$, $b = 15,4586(8)$, $c = 13,7557(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90,429(4)^\circ$, $V = 2120,5(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,337 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,356 \text{ мм}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 59^\circ$, $F(000) = 896$, всего измерено 17002 отражения, в том числе 5469 независимых, 226 уточняемых параметров, весовая схема $[\sigma(F_0)^2 + 0,0001 F_0^2]^{-1}$, $R = 0,0447$, $R_w = 0,0395$. Интенсивности отражений исправлены на факторы Лоренца и поляризации. Начальная модель структуры получена с помощью charge flipping метода (программы Superflip) [7], дополнена атомами, локализованными из разностных синтезов Фурье, и уточнена с использованием программы Jana2006 [8]. Координаты атомов водорода определены геометрически и уточнены в модели наездника в изотропном приближении ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$). Уточнение параметров всех неводородных атомов проведено методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении. Для **I** установлена абсолютная структура (параметр Флека 0,031(5) [9]). Координаты атомов и их тепловые параметры можно получить в Кембриджском банке структурных данных — CCDC 824413 для **I** и CCDC 824259 для **II** (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax, +44-(1223)336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Неизоструктурность комплексов **I** и **II** реализуется по типу пространственная группа — неизоморфная подгруппа ($P2_1/n$ — $P2_1$), как и в случае комплексов меди(I) с аллильными производными аммония [10]. Это обусловлено структурной лабильностью катионов алкилтрифенилфосфония и их способностью к перераспределению слабых межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, к полиморфизму [11].

Кристаллические структуры соединений **I** и **II** образованы катионами аллилтрифенилфосфония (L^+) и почти линейными анионами CuX_2^- . Проекция кристаллических структур этих соединений изображены на рис. 1. Поскольку кристаллические структуры данного типа удобно анализировать с учетом расстояний между катионами [12], на рисунке близко расположенные атомы фосфора соединены сплошными стрелками, а более удаленные — штриховыми. Подобный метод уже использовался ранее и оказался весьма эффективным, например, при изучении

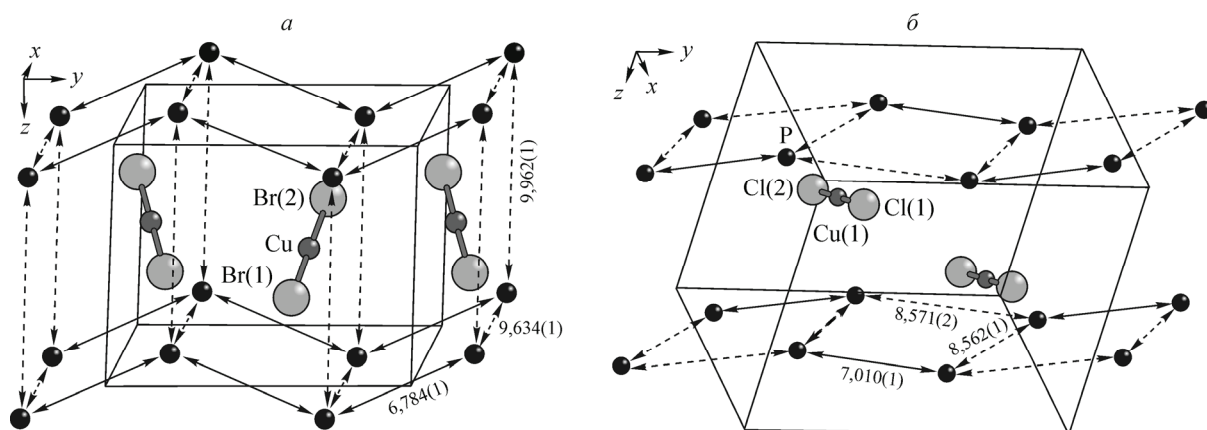
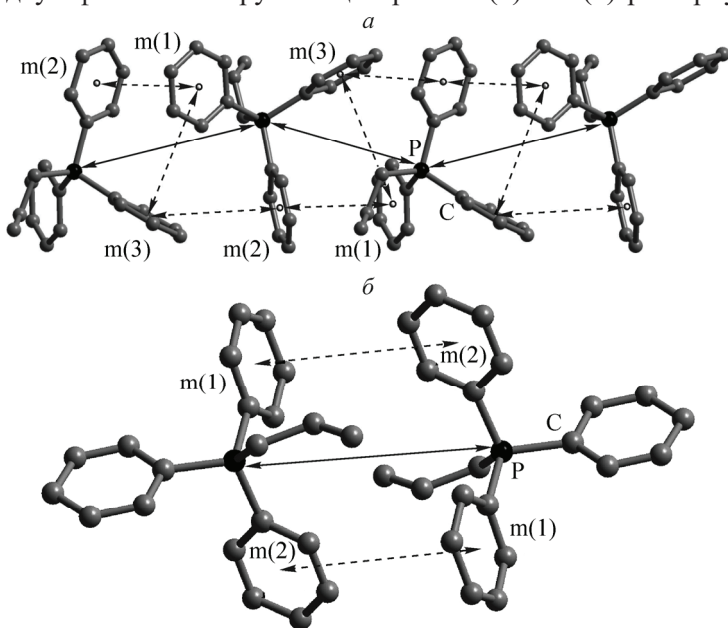


Рис. 1. Фрагмент структуры I (цифры указывают расстояния между атомами фосфора катионов L^+ ; расстояния Cu—Br равны 2,220(1) и 2,222(1) Å, угол Br—Cu—Br — 177,65(3)°) (a). Фрагменты структуры II (расстояния Cu—Cl равны 2,117(1) и 2,122(1) Å, угол Cl—Cu—Cl — 178,41(4)°) (б). Для упрощения рисунка аллильная и фенильные группы не показаны

строения супрамолекулярных блоков, образующихся при ассоциации катионов RPh_3P^+ посредством стекинга фенильных групп [12].

При таком подходе в структуре соединения I, квазиизоморфного к ранее изученному $(EtPh_3P)CuBr_2$ [13], можно выделить зигзагообразные цепи $(L^+)_n$ с расстояниями P—P 6,784(1) Å. Соответственно, кратчайшие расстояния P—P между такими 1D образованиями, составляющие 9,634(1) и 9,962(1) Å, показаны штриховыми стрелками. Чтобы в деталях рассмотреть строение фрагмента $(L^+)_n$, четыре соседних катиона L^+ отдельно изображены на рис. 2, a. Оказалось, что причиной ассоциации органических катионов вдоль направления [010] является π, π -стекинг их фенильных групп. При этом во взаимодействие вступают по три фенильных группы от каждого катиона L^+ и каждая фенильная группа взаимодействует с двумя фенильными группами соседних катионов L^+ . Расстояние между центроидами ароматических колец m(1) и m(2), ориентированных лицом к лицу, достигает 3,93 Å (см. рис. 2, a), а угол между их плоскостями (τ) составляет 12,6°. Такая геометрия весьма близка к полученной из квантово-химических расчетов для находящихся в стекинге молекул бензола (3,9 Å) [14]. Плоскости еще двух фенильных групп с центрами m(2) и m(3) развернуты относительно друг друга, образуя



в стекинге *T*-геометрию с расстоянием между центроидами 4,70 Å ($\tau = 53,5^\circ$), что также согласуется с квантово-химически рассчитанной геометрией молекул бензола, находящихся в *T*-стекинге (5,2 Å) [14]. Замечены также более слабые вза-

Рис. 2. Фрагмент цепочки $(L^+)_n$ в структуре I с расстоянием между атомами фосфора 6,784(1) Å. Выбранные расстояния: P—P 6,784(1) Å, m(1)—m(2) 3,93, m(2)—m(3) 4,70, m(1)—m(3) 4,89, m(2)—m(2) 7,68 Å (a). Димер $(L^+)_2$ в структуре II. Выбранные расстояния: P—P 7,010(1), m(1)—m(2) 5,04 Å (б). Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны

имодействия $m(1)–m(3)$, реализующиеся с расстоянием между центроидами $4,89 \text{ \AA}$ ($\tau = 74,0^\circ$). Следует отметить, что такого рода взаимодействие между двумя катионами RPh_3P^+ , в которое вовлечены четыре фенильные группы, получило специальное название "четырёхкратный фенильный клинч" (*fourfold phenyl embrace*) [12]. В свою очередь, объединение вышеописанных цепей $(L^+)_n$ в трехмерную структуру осуществляется также за счет π -стекинга фенильных групп, но более слабого и не охватывающего всех фенильных групп. Так, в направлениях [100] и [001] взаимодействуют edge-to-face только по одной фенильной группе от каждого катиона L^+ , а расстояния между центроидами и межплоскостные углы составляют $5,82 \text{ \AA}$ ($\tau = 65,0^\circ$) и $5,75 \text{ \AA}$ ($\tau = 75,2^\circ$) соответственно.

Квазилинейные анионы $CuBr_2^-$ удерживаются системой водородных связей $C–H \cdots Br$ [15], причем наиболее прочные из них образуются за счет двух атомов водорода метиленовой группы (расстояния $Br \cdots C$ $3,714(3)$ и $3,983(3) \text{ \AA}$, $Br \cdots H$ $2,85$ и $2,86 \text{ \AA}$, валентные углы $C–H \cdots Br$ 147 и 173°). Длина аналогичных контактов с участием атомов водорода фенильных групп превышает $Br \cdots H$ $3,16 \text{ \AA}$.

В отличие от структуры **I**, в структуре **II** катионы объединяются не в цепи $(L^+)_n$, а в димеры $(L^+)_2$ (см. рис. 1, б). Хотя эта перестройка структуры происходит вследствие замены атомов Br на атомы Cl, однако ее возможность и направление определяются склонностью катионов аллилтрифенилфосфония к перераспределению слабых межмолекулярных взаимодействий вследствие вращения фенильных групп вокруг оси связей $P–C$.

В структурах соединений, содержащих катионы RPh_3P^+ , приблизительно в 20 % случаев наблюдаются димеры $(RPh_3P^+)_2$, образующиеся за счет стекинга шести фенильных групп [16]. Однако в структуре **II** катионы объединены в димеры $(L^+)_2$ за счет стекинга только четырех фенильных групп (по две от каждого катиона L^+), реализуя, как и в структуре **I**, "*fourfold phenyl embrace*" (расстояние $P–P$ $7,010(1) \text{ \AA}$, см. рис. 2, б). В таком центросимметричном димере пары взаимодействующих фенильных групп $m(1)$ и $m(2)$, ориентированных ребром к лицу, сближены до расстояния между центроидами $5,04 \text{ \AA}$ ($\tau = 78^\circ$).

В дальнейшем димеры $(L^+)_2$ ассоциируются в направлениях [001] и [011] за счет слабого π -стекинга фенильных групп, образуя вдоль [010] ленты $\{(L^+)_2\}_n$ (см. рис. 1, б). В направлениях, показанных штриховыми стрелками (расстояния $P–P$ $8,571(2)$ и $8,562(1) \text{ \AA}$), взаимодействуют по одной фенильной группе от каждого катиона L^+ на расстояниях $4,31$ ($\tau = 0^\circ$) и $4,92 \text{ \AA}$ ($\tau = 43^\circ$). Сближение соседних лент $\{(L^+)_2\}_n$ на расстояние $8,501(1) \text{ \AA}$ обеспечивается исключительно ионными связями мостиковых квазилинейных анионов $CuCl_2^-$ без вовлечения фенильных групп в стекинг-взаимодействие. Слабые водородные связи $C–H \cdots Cl$ дополнительно стабилизируют структуру (расстояния $Cl \cdots C$ $3,836(3)$ и $3,851(4) \text{ \AA}$, $Cl \cdots H$ $2,91$ и $2,94 \text{ \AA}$, валентные углы $C–H \cdots Cl$ 163 и 159°). Интересно, что даже наиболее короткие контакты $C–H \cdots Cl$ реализуются на расстояниях, почти равных сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и Cl ($2,84 \text{ \AA}$) [17, 18]. В противоположность этому в структуре **I** контакт $C–H \cdots Br$ ($2,81 \text{ \AA}$) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и Br ($2,94 \text{ \AA}$) [17, 18]. В **II** слабые связи $C–H \cdots Cl$ задействованы в объединение димеров $(L^+)_2$ в ленты, не связывая катионы L^+ внутри димера. В **I**, в противоположность этому, слабые связи $C–H \cdots Br$ дополнительно объединяют соседние катионы L^+ внутри цепочки $(L^+)_n$, почти не связывая цепочки $(L^+)_n$ между собой. Вследствие этого расстояния $P–P$ между цепочками в **I** больше расстояний $P–P$ между димерами в **II** (см. рис. 1).

Особого внимания заслуживает тот факт, что в полученных соединениях $C=C$ -группа, склонная к π -взаимодействию с атомом Cu(I), осталась некоординированной. Это связано с тем, что аллильная группа производных фосфония имеет пониженную способность взаимодействовать с электрофильными реагентами вследствие β -эффекта позитивно заряженного атома фосфора [19]. В случае соединений **I** и **II** аллильные группы под влиянием атомов фосфора приобретают конформации с торсионными углами $P–C–C=C$ 130 и 133° соответственно. Для сравнения, в алифатических производных фосфония аналогичные торсионные углы $P–C–C–C$

в катионах пропил-, бутил- и пентилтрифенилфосфония составляют 150 [20], 169 [21] и 173° [22]. То есть аллильная группа расположена так, чтобы *p*-орбиталь β -атома углерода, участвующая в образовании π -связи C=C, была направлена в сторону атома фосфора для наиболее эффективного (*p*—*d*) $_{\sigma}$ -гомосопряжения [23, 24] или же $\pi \rightarrow \sigma$ -гиперконъюгации [25]. Таким образом, аллильная группа, задействованная во внутримолекулярное комплексообразование, не способна в полной мере к π -связыванию с атомами Cu(I). В связи с этим возникает вопрос о возможности реализации π -взаимодействия Cu—(C=C) с производными фосфония, содержащими несколько аллильных групп у одного атома фосфора. Возможно, в этом случае электроноакцепторного характера атома фосфора будет недостаточно для изменения реакционной способности всех групп C=C, что позволит реализоваться π -комплексу меди(I).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hafiz A.A. // J. Iran. Chem. Soc. – 2008. – **5**, N 1. – P. 106.
2. Bhrara K., Singh G. // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2007. – **42**, N 2. – P. 137.
3. Stokes K.K., Orlicki J.A., Beyer F.L. // Polym. Chem. – 2011. – **2**, N 1. – P. 80.
4. Shu L., Mu Z., Fuchsh H. et al. // Chem. Commun. – 2006. – N 17. – P. 1862.
5. Росс М.Ф., Келсо Д.Ф., Блейки Ф.Х. и др. // Биохимия. – 2005. – **70**, № 2. – С. 273.
6. Патент № 25450 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання кристалічних модифікацій купрогалогенідних π -комплексів з алільними похідними / Б.М. Михалічко, М.Г. Миськів (Україна). – № 95083610; Заявл. 1.08.95; Опубл. 30.10.98.
7. Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Crystallogr. – 2007. – **40**, N 4. – P. 786.
8. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. JANA2006. The crystallographic computing system. Czech Republic, Institute of Praha, 2006.
9. Flack H.D. // Acta Crystallogr. – 1983. – **A39**, N 6. – P. 876.
10. Олійник В.В., Глов'як Т., Миськів М.Г. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 10. – С. 790.
11. Chow H., Dean P.A.W., Craig D.C. // New J. Chem. – 2003. – **27**, N 4. – P. 704.
12. Scudder M., Dance I. // Dalton Trans. – 1998. – N 19. – P. 3155.
13. Andersson S., Jagner S. // Acta Chem. Scand. A. – 1985. – **39**. – P. 515.
14. Sinnokrot M.O., Sherrill C.D. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**, N 37. – P. 10656.
15. Aakeröy C.B., Evans T.A., Seddon K.R. et al. // New. J. Chem. – 1999. – **22**, N 2. – P. 145.
16. Steiner T. // New J. Chem. – 2000. – **24**, N 3. – P. 137.
17. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441.
18. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 18. – P. 7384.
19. Овакімян М.Ж., Погосян А.С., Мовисян М.Л. и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**, № 11. – С. 1779.
20. Cherwinski E.W. // Acta. Crystallogr. – 2004. – **E60**, N 8. – P. o1442.
21. Cherwinski E.W. // Acta. Crystallogr. – 2005. – **E61**, N 7. – P. o2272.
22. Cherwinski E.W. // Acta. Crystallogr. – 2004. – **E60**, N 12. – P. o2393.
23. Осадчев А.Ю., Пушкарев А.Р., Никитина Ю.Ю. и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, № 9. – С. 1470.
24. Шаманин В.В., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Докл. РАН. Химия. – 2001. – **380**, вып. 1. – С. 247.
25. Lambert J.B., Shawl C.E., Basso E. // Canad. J. Chem. – 2000. – **78**. – P. 1441.