

УДК 548.736:546.561

**АРХИТЕКТУРА КАРКАСНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(I)
С N-АЛЛИЛ-N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНИЕМ
И N,N'-ДИАЛЛИЛ-N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНИЕМ
СОСТАВА $\{[C_2H_4N_2(H^+)(CH_3)_4(C_3H_5)]Cu_4Cl_6\}$ И $\{[C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2]_{0,5}Cu_2Cl_{1,67}Br_{1,33}\}$**

© 2012 М.М. Мончак¹, Е.А. Горешник², М.Г. Мыськив^{1*}

¹Львовский национальный университет им. И. Франко, Украина

²Институт им. Йозефа Стефана, Любляна, Словения

Статья поступила 22 октября 2010 г.

Взаимодействием этилендиамина с формальдегидом и муравьиной кислотой (реакция Эшвайлера—Кларка) получен N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, который затем алкилировался хлористым или бромистым аллилом в соотношении 1:1 или 1:2 для получения N-аллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминий хлорида и N,N'-диаллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминий бромида соответственно. Из спиртовых растворов, содержащих производное этилендиамина и хлорид меди(II), методом переменнотокового электрохимического синтеза на медных проволочных электродах получены и рентгеноструктурно изучены π -комплексы $[\{ C_2H_4N_2(H^+)(CH_3)_4(C_3H_5) \} Cu_4Cl_6]$ (**1**) и $[\{ C_2H_4N_2 \times (CH_3)_4(C_3H_5)_2 \}_{0,5} Cu_2Cl_{1,67}Br_{1,33}]$ (**2**). Кристаллы моноклинные, **1** — пр. гр. $P2_1/n$, $a = 9,0081(6)$, $b = 12,5608(7)$, $c = 16,8610(10)$ Å, $\beta = 102,061(3)^\circ$, $V = 1865,7(2)$ Å³, $Z = 4$; **2** — пр. гр. $C2/c$, $a = 14,462(2)$, $b = 12,519(1)$, $c = 12,762(2)$ Å, $\beta = 107,861(5)^\circ$, $V = 2199,1(4)$ Å³, $Z = 8$. Структура **1** состоит из бесконечных купрогалогенидных сеток с четырьмя кристаллографически независимыми атомами меди, один из которых координирует двойную связь аллильной группы лиганда. Катионы $[C_2H_4N_2(H)(CH_3)_4(C_3H_5)]^{2+}$ прикрепляются над и под плоскостью сетки. Связывание отдельных фрагментов осуществляется за счет разветвленной системы водородных связей (N)H...Cl и (C)H...Cl. Структура **2** содержит трехмерный купрогалогенидный каркас, в полостях которого размещаются катионы $[C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2]^{2+}$, π -координированные атомами меди(I). В обеих структурах координационное окружение атома Cu(I), который координирует связь C=C, — тригонально-пирамидальное, состоящее из двойной связи C=C соответствующего лиганда и трех атомов галогена. Остальные атомы Cu(I) имеют тетраэдрическое окружение исключительно из атомов галогена. Расстояние Cu—(C=C) равно 1,958(1) Å (**1**) и 1,974(1) Å (**2**).

Ключевые слова: медь(I), аллильные производные N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина, π -комплексы, купрогалогенидные фрагменты, кристаллическая структура.

Этилендиамин (en) преимущественно ведет себя как хелатный лиганд в ряде комплексов — как меди(II), например, $[Cu(en)_3]Cl_2 \cdot 0,75en$ [1], $[Cu(en)_2Cl]PF_6$ [2], $[Cu(en)_2Cl(H_2O)]Cl$ [3], так и меди(I) — $[Cu(en)(CO)][B(phen)_4]$ [4]. Значительно реже этилендиамин проявляет мостиковую функцию, как, например, в комплексе $[Cu_2(en)_3(CO)_2][B(phen)_4]_2$ [4]. Кроме соединений с самим этилендиамином изучен ряд медных комплексов с его N-алкильными производными, где также преобладают хелаты — $[(en(CH_3)_2)_3Cu_3^II Cu_2^I Br_8]$ [5], $[Cu(en(CH_3)_4)Cl_2]$ [6], $[Cu_2(en(C_2H_5)_4)_2Br_2]$ [7]. Однако комплексы меди с N-аллильными производными до недавнего

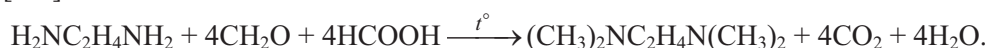
* E-mail: mysyv@franko.lviv.ua

времени не были известны, хотя модификация этилендиамина с помощью аллильных групп открывает совершенно иные способы его координационного поведения.

Ранее нами уже были изучены π -комплексы Cu(I) с полиаллильными производными этилендиамина — с N,N,N,N',N',N'-гексааллилэтилендиаминием (L^6) — $[\{L^6\}_{0,5}Cu_2Br_3]$ [8] и $[\{L^6\}_{0,5}CuBr_2]$ [9], N,N,N,N',N'-пентааллилэтилендиаминием (L^5) — $[L^5(H^+)Cu_4Br_6]$ и N,N,N',N'-тетрааллилэтилендиаминием (L^4) — $[\{L^4(H^+)_{2}\}_{0,5}Cu_2Cl_3]$ [10]. В контексте полученных результатов было целесообразно исследовать комплексы Cu(I) с производными этилендиамина, содержащими меньшее число аллильных групп. Для этого сначала был получен N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, который путем кватернизации атомов N с помощью хлористого или бромистого аллила позволил получить N-аллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминий хлорид и N,N'-диаллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминий бромид (моделирующие моно- и диаллильные производные en). Затем были выделены в виде монокристаллов комплексы Cu(I) с этими лигандами — $[\{C_2H_4N_2(H^+)(CH_3)_4(C_3H_5)\}Cu_4Cl_6]$ (**1**) и $[\{C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2\}_{0,5}Cu_2Cl_{1,67}Br_{1,33}]$ (**2**), изложению результатов исследования которых посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин ($T_{кип} = 38$ °C/25 мм) получен взаимодействием этилендиамина с формальдегидом и муравьиной кислотой согласно реакции Эшвайлера—Кларка (по общей методике получения третичных аминов исходя из первичных или вторичных аминов) [11]:



N-аллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминий хлорид $[C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)]Cl$ получен исходя из N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина и хлористого аллила (аллил хлористый в реакционную смесь медленно добавляли по каплям) в мольном соотношении 1:1 при интенсивном перемешивании и нагревании смеси на протяжении 11 ч в среде этилового спирта. В результате получился раствор оранжево-розового цвета.

N,N'-диаллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминий бромид $[(C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2)Br_2]$ получен исходя из N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина и бромистого аллила в мольном соотношении 1:2 при интенсивном перемешивании и нагревании смеси с обратным холодильником в среде бензола на протяжении 7 ч. Продукт образовывался в виде белого осадка, который отделяли фильтрацией.

Бесцветные кристаллы соединения **1** получены в условиях переменноточкового электрохимического синтеза [12] на медных проволочных электродах реактора, содержащего этанольный раствор $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $[C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)]Cl$, предварительно титрированный HCl до pH = 3. Кристаллы образовывались на протяжении месяца.

Бесцветные кристаллы **2** получены на медных электродах электрохимического реактора, содержащего этанольный раствор $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $[C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2]Br_2$. Сначала на проволоке образовались красные кристаллы промежуточного комплекса Cu(II), и лишь спустя 3 месяца появились бесцветные кристаллы соединения **2**.

Плотность кристаллов измеряли флотационным методом в смеси хлороформ—бромформ.

РСА. Съемку монокристаллов **1** и **2**, предварительно изученных фотометодом, осуществляли на монокристалльном дифрактометре Rigaku AFC7R (CCD-детектор, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование), оснащенном низкотемпературной приставкой. Интенсивности отражений исправлены на факторы Лоренца и поляризации. Обработку данных рентгеновского эксперимента проводили с помощью пакета программ Rigaku CrystalClear [13]. Структуры решены прямыми методами, легкие атомы найдены с помощью разностных синтезов Фурье. Поправка на поглощение введена аналитическим методом [14]. Структуры расшифрованы с помощью программы SIR-92 [15] и уточнены с помощью пакета программ SHELX [16]. В комплексах практически все атомы водорода расставлены исходя из геометрии

Кристаллографические характеристики и основные параметры съемки монокристаллов **1** и **2**

Характеристика	1	2
Эмпирическая формула	C ₉ H ₂₂ N ₂ Cu ₄ Cl ₆	C ₆ H ₁₃ NCu ₂ Br _{1,33} Cl _{1,67}
<i>M</i> , г/моль	625,19	391,88
<i>T</i> , К	200	200
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	9,0081(6), 12,5608(7), 16,8610(10); 102,061(3)	14,462(2), 12,519(1), 12,762(2); 107,861(5)
<i>V</i> , Å ³	1865,7(2)	2199,1(4)
<i>Z</i>	4	8
ρ(выч.), г/см ³	2,226	2,367
ρ(изм.), г/см ³	2,23	2,36
μ(MoK _α), мм ⁻¹	5,35	9,06
<i>F</i> (000)	1232	1512,6
Размер кристалла, мм	0,11×0,08×0,06	0,08×0,06×0,05
Цвет кристаллов	Бесцветные	Бесцветные
θ _{min} —θ _{max} , град.	2,4—29,4	2,5—29,3
Граничные значения индексов Миллера	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 6
Количество рефлексов: измеренных	7923	4638
независимых	5141	3011
использованных при уточнении	2865	2001
Количество независимых параметров	191	112
<i>S</i> по <i>F</i> ²	1,17	1,12
<i>R</i> (<i>F</i>), <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	0,071	0,059
<i>R</i> _w	0,186	0,146
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е·Å ⁻³	1,71 и -1,37	1,36 и -1,27

ческих соображений. Кристаллографические данные соединений **1** и **2**, а также условия дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры для **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (соответственно № 795306 и № 795307); www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ комплексов **1** и **2** показал наличие в структуре бесконечных купрогалогенидных фрагментов — сеток в случае **1** и трехмерного каркаса в **2**.

В структуре **1** реализуется неорганический фрагмент [(Cu₄Cl₆)²⁻]_{*n*} с четырьмя независимыми атомами меди. Катион *N*-аллил-*N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиаминия π-координируется одним из этих атомов Cu(I) (рис. 1). Координационное окружение этого атома меди — тригонально-пирамидальное с двумя атомами хлора и двойной связью C=C в экваториальной плоскости и одним атомом хлора в апикальном положении. Отклонение атома меди от экваториальной плоскости составляет ~0,41 Å. Длина координированной связи C=C составляет 1,34(1) Å, расстояние от атома металла до середины двойной связи — 1,958(1) Å, связь Cu—Cl_{ар} удлиняется до 2,536(1) Å в сравнении с двумя другими (2,326(2) и 2,335(2) Å) (табл. 2). Остальные

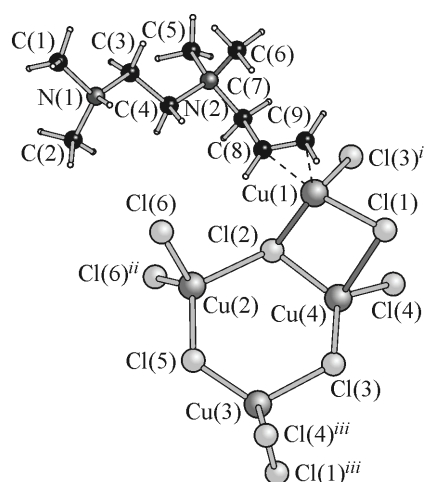


Рис. 1. π -Координированный катион N-аллил-N,N,N',N'-тетрамэтилэтилендиаминия и фрагмент неорганической сетки в соединении **1**. Коды симметрии: (i) $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1,5-x, 0,5+y, 0,5-z$

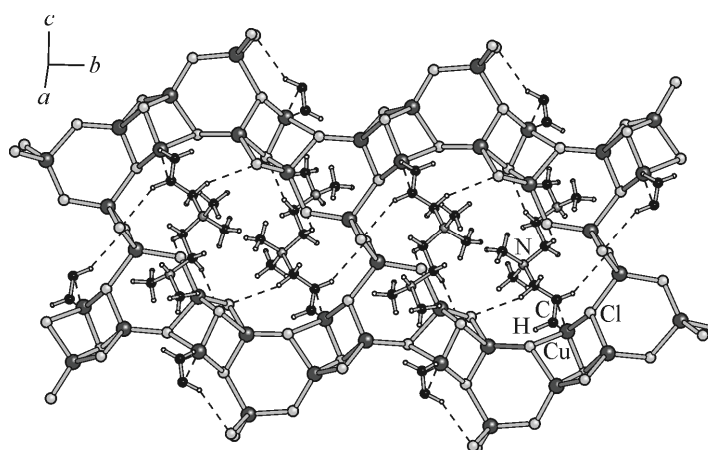


Рис. 2. Купрохлоридная сетка $[(Cu_4Cl_6)^{2-}]_n$ и π -координированные катионы органического лиганда в структуре **1**

атомы меди имеют тетраэдрическую координацию из атомов галогена. Длина связей Cu—Cl для них колеблется в пределах $2,220(2)$ — $2,978(2)$ Å. Вследствие объединения координационных тетраэдров атомов Cu(2), Cu(3) и Cu(4) образуются шестичленные почти плоские купрогалогенидные кольца. Полиэдры атомов Cu(1), Cu(3) и Cu(4) образуют шестичленные купрохлоридные кольца конформации *кресло*. Эти атомы меди также соединены через трижды мостиковый атом Cl(1), который находится над краем "сиденья кресла". Образованный ими фрагмент содержит одно шестичленное и три четырехчленных кольца. В структуре образуются зигзагообразные ленты, которые соединяются между собой с помощью мостиковых атомов Cl(6) за счет объединения координационных тетраэдров атомов Cu(2) общим ребром (рис. 2). Таким обра-

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структурах **1** и **2**

Связь	d	Связь	d	Угол	ω
1					
Cu(1)—Cl(1)	2,326(2)	Cu(1)—C(8)	2,087(7)	C(9)—Cu(1)—C(8)	37,8(3)
Cu(1)—Cl(2)	2,335(2)	Cu(1)—C(9)	2,052(8)	Cl(1)—Cu(1)—Cl(2)	105,70(7)
Cu(1)—Cl(3) ⁱ	2,536(1)	Cu(1)— <i>m</i> *	1,958(1)	Cl(1)—Cu(1)—Cl(3) ⁱ	94,04(6)
		C(8)—C(9)	1,34(1)	Cl(2)—Cu(1)—Cl(3) ⁱ	94,79(7)
				C(9)—C(8)—C(7)	122,5(7)
2					
Cu(1)—Hal(1)	2,312(2)	Cu(1)—C(5)	2,104(6)	C(6)—Cu(1)—C(5)	37,9(3)
Cu(1)—Hal(2)	2,360(2)	Cu(1)—C(6)	2,069(7)	Hal(1)—Cu(1)—Hal(2)	109,51(5)
Cu(1)—Hal(2) ⁱ	2,745(2)	Cu(1)— <i>m</i> *	1,974(1)	Hal(1)—Cu(1)—Hal(2) ⁱ	100,17(5)
		C(5)—C(6)	1,35(2)	Hal(2)—Cu(1)—Hal(2) ⁱ	98,24(4)
				C(6)—C(5)—C(4)	123,7(7)

* m — середина связи C=C.

** Коды симметрии: **1**: (i) $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$; **2**: (i) $-x, y, 0,5-z$.

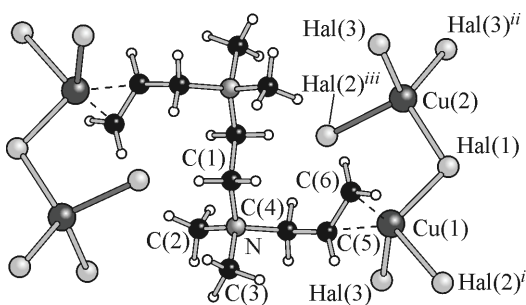


Рис. 3. π -Мостиковая функция N,N'-диаллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминия в соединении **2**. Коды симметрии: (i) $-x, y, 0,5-z$; (ii) $0,5-x, 0,5-y, -z$; (iii) $-x, 1-y, -z$

зом, остов структуры **1** построен из неорганических сеток. Органические катионы лиганда размещаются над и под плоскостью отдельных сеток, соединяясь с неорганической частью разветвленной системой слабых водородных контактов (C)H...Cl и (N)H...Cl (2,7—2,8 Å).

В структуре **2** существует неорганический фрагмент $[(Cu_2Cl_{1,67}Br_{1,33})^2]_n$ с двумя независимыми атомами меди, один из которых координирует двойную связь аллильной группы органического лиганда (рис. 3). Координационное окружение Cu(1) — также тригонально-пирамидальное с двойной связью C=C и тремя атомами галогена в вершинах. Отклонение атома меди от экваториальной плоскости в этом комплексе становится около 0,28 Å. Длина координированной связи C=C составляет 1,35(2) Å, расстояние Cu—(C=C) — 1,974(1) Å, связь Cu—Hal_{ap} составляет 2,745(2) Å, две другие связи Cu—Hal — 2,312(2) и 2,360(2) Å (см. табл. 2). Атом Cu(2) имеет тетраэдрическую координацию, образованную атомами галогена. Длина связей Cu(2)—Hal 2,367(2)—2,512(2) Å. За счет объединения четырех координационных полиэдров атомов меди (Cu(1) и Cu(2)) посредством общих вершин образуются восьмичленные купрогалогенидные кольца в конформации *кресло*, которые имеют общее ребро с четырехчленными циклами, образованными атомами Cu(1) и Hal(2). Чередование этих циклов вызывает образование лент, которые сшиваются с соседними лентами посредством атомов Hal(3), общего ребра галогенидных тетраэдров Cu(2), но, в отличие от комплекса **1**, такое сшивание происходит в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, за счет чего возникает трехмерный каркас (рис. 4). Как и в случае **1**, в структуре присутствует развитая система водородных контактов (C)H...Hal, закрепляющая катионы N,N'-диаллил-N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминия внутри неорганического каркаса.

Если сравнивать строение этих комплексов с ранее исследованными соединениями меди(I) с другими аллильными производными ep, можно выделить ряд как общих, так и отличительных черт. Как и в других соединениях Cu(I) с N-аллильными производными ep, в **2** лиганд $[C_2H_4N_2(CH_3)_4(C_3H_5)_2]^{2+}$ выступает в роли мостика между отдельными атомами металла, что отличает аллильные производные от самого ep, проявляющего преимущественно хелатную функцию. Таким образом, хотя оиевая форма N-аллильных производных ep лишает их σ -донорных способностей, привитые к ep аллильные функции существенно меняют координаци-

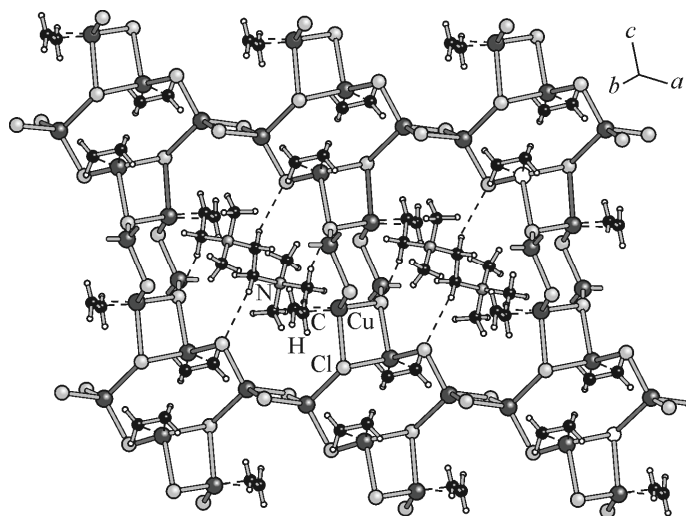


Рис. 4. Фрагмент трехмерного каркаса в структуре комплекса **2**

онное поведение давно известного лиганда (правда в случае **1** органический катион, содержащий лишь одну аллильную группу, не обладает мостиковой функцией). Можно также отметить появление более сложных неорганических фрагментов при уменьшении количества аллильных групп в лиганде. Так, в π -комплексах Cu(I) с N,N,N',N',N'-гексааллилэтилендиаминием ($[\{C_2H_4N_2(C_3H_5)_6\}_{0,5}Cu_2Br_3]$) [8] и N,N,N',N',N'-пентааллилэтилендиаминием ($[\{C_2H_4N_2(H^+) \times (C_3H_5)_5\}Cu_4Br_6]$) [10] неорганические фрагменты — одномерные купрогалогенидные полимеры, а в соединении с N,N,N',N'-тетрааллилэтилендиаминием ($[\{C_2H_4N_2(H^+)_2(C_3H_5)_4\}_{0,5} \times Cu_2Cl_3]$) [10] — изолированная единица Cu_4Cl_6 . В случае **1** и **2** появляются довольно сложные двухмерный и трехмерный купрогалогенидные остовы. Следует также добавить, что в случае разветвленных лигандов роль водородных связей, закрепляющих отдельные части структуры, существенно возрастает [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bertini I., Dapporto P., Gatteschi D. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1979. – N 9. – P. 1409.
2. Anaconda J.R., Gutierrez C., Rodriguez-Barbarin C. // Monatsh. Chem. – 2004. – **135**, N 7. – P. 785.
3. Ball R.D., Hall D., Rickard C.E.F. et al. // J. Chem. Soc. A. – 1967. – P. 1435.
4. Pasquali M., Floriani C., Gaetani-Manfredotti A. // Inorg. Chem. – 1980. – **19**, N 5. – P. 1191.
5. Johansson A., Hakansson M., Jagner S. // Chem. Eur. J. – 2005. – **11**, N 18. – P. 5311.
6. Estes E.D., Estes W.E., Hatfield W.E. et al. // Inorg. Chem. – 1975. – **14**, N 1. – P. 106.
7. Churchill M.R., Davies G., El-Sayed M.A. et al. // Inorg. Chem. – 1984. – **23**, N 6. – P. 783.
8. Мончак М.М., Павлюк А.В., Кинжибало В.В. и др. // Координац. химия. – 2009. – **35**, № 6. – С. 414.
9. Мончак М., Горешник Є., Миськів М. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. – 2009. – № 50. – С. 36.
10. Мончак М.М., Павлюк А.В., Кинжибало В.В. и др. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 3. – С. 200.
11. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968.
12. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. Патент Украины №UA 25450A // Б.И. 1998. – № 6.
13. CrystalClear: Rigaku Corporation. – The Woodlands, Texas, USA, 1999.
14. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Cryst. – 1995. – **A51**, N 6. – P. 887.
15. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C. et al. // J. Appl. Cryst. – 1994. – **27**. – P. 435.
16. Sheldrick G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
17. Desiraju G.R., Steiner T. Weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. – Oxford: Oxford University Press, 1999.