

УДК 546.561

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НЕОБЫЧНОГО ПЕНТАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(I)
С 3,4,5-ТРИ-ПАРА-ХЛОРФЕНИЛ-1,2-ДИФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДНЫМ
ЛИГАНДОМ****И.А. Безкишко, Л.Р. Кочеткова, А.И. Туфатуллин, В.А. Милюков, О.Н. Катаева,
О.Г. Сияшин***Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: bezkishko@iopc.ru*Статья поступила 29 мая 2014 г.*

Впервые синтезирован и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа необычный пентаядерный кластер меди на основе 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

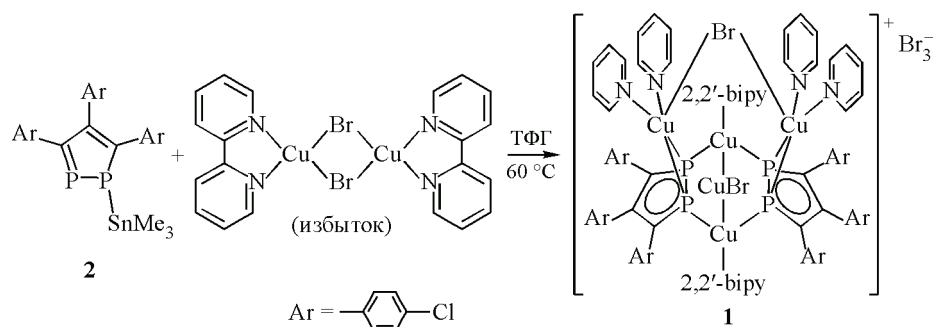
Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, 1,2-дифосфолидный лиганд, кластер, медь, 2,2'-дипиридил.

ВВЕДЕНИЕ

Реакции комплексообразования полифосфациклопентадиенид-анионов (фосфолидов) и их производных представляют значительный интерес в современной координационной химии, поскольку наличие в них нескольких центров координации приводит к формированию разнообразных уникальных супрамолекулярных полиядерных структур [1–4]. При этом на примере реакций пентафосфаферроцена с галогенидами меди(I) был синтезирован ряд необычных координационных полимеров [5, 6], а также неорганические аналоги фуллерена [7–9]. В отличие от этого, взаимодействие производных 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона с фосфиновыми комплексами галогенидов меди(I) протекает с образованием исключительно биядерных комплексов с мостиковым типом координации 1,2-дифосфолидного лиганда [10]. При этом координационное окружение иона меди состоит из двух атомов фосфора 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда и третичного фосфина. В рамках данного сообщения нами показано, что замена монодентантного фосфинового лиганда на хелатирующий 2,2'-дипиридин у иона меди(I) оказывает существенное влияние на тип образующегося продукта. Так, образование необычного пентаядерного кластера меди **1** было обнаружено в результате реакции 1-триметилстаннил-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфола (**2**) с димером 2,2'-дипиридин бромид меди(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все работы, связанные с подготовкой исходных реагентов, синтезом и выделением кластера **1**, проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Все растворители перегоняли над Na в присутствии бензофенона непосредственно перед применением. Исходные 3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия [11, 12], 1-триметилстаннил-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфол [13] и [CuBr(2,2'-bipy)]₂ [14] получены по известным методикам.



Синтез кластера **1** осуществляли в инертной атмосфере с использованием линии Шленка. К раствору 1-триметилстаннил-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфола (**2**) (1,5 г, 2,5 ммоль) в 30 мл абсолютного тетрагидрофурана добавили 0,9 г (1,5 ммоль, 20 % избыток) порошка $[\text{CuBr}(2,2'\text{-bipy})]_2$ и перемешивали реакционную смесь в течение 5 ч. Затем отфильтровывали темно-оранжевый раствор от нерастворившегося осадка, концентрировали фильтрат и добавляли бензол до тех пор пока не начал выпадать осадок, после чего смесь нагревали до 60 °С, отфильтровывали в горячем виде и оставляли медленно охлаждаться. В результате были выделены красно-оранжевые кристаллы, выход которых составил 35 %.

Данные рентгеноструктурного анализа были получены при 150(2) К на дифрактометре Bruker AXS Smart APEX с использованием рентгеновского излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Исползованные программы: сбор данных — APEX2 [15], обработка данных — SAINT [16], учет поглощения — SADABS версии 2.10 [17], расшифровка структуры — SHELXS97 [18], уточнение структуры методом наименьших квадратов проведено программами SHELXL-97 [19] и WINGX-97 [20]. Рисунки созданы при использовании программы Mercury CSD 2.0 [21].

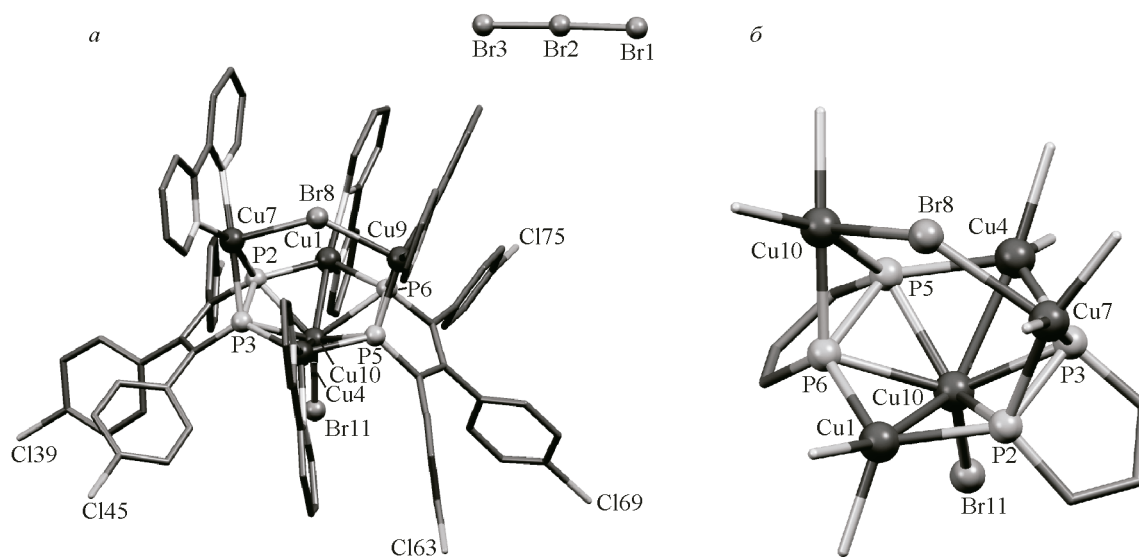
Кристаллы 1: формула $\text{C}_{82}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{Cl}_6\text{Cu}_5\text{N}_8\text{P}_4 + 6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_3$, размер кристалла $0,28 \times 0,25 \times 0,24 \text{ мм}$, $M = 2563,41$, моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a = 52,088(15)$, $b = 23,862(7)$, $c = 16,826(5) \text{ \AA}$, $\beta = 101,201(5)^\circ$, $V = 20515(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{выч}} = 1,660 \text{ г/см}^3$, $\mu = 3,243 \text{ мм}^{-1}$, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$, собрано отражений 130327; независимых 21868 ($R_{\text{int}} = 0,2465$) и 6813 наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$], 1168 параметров уточнения, $R_1 = 0,0618$, $wR_2 = 0,1389$ [$I > 2\sigma(I)$]; остаточная электронная плотность (max/min) $1,462/-1,409 \text{ e/\AA}^3$, GOOF = 0,756. Элементарная ячейка содержит молекулы растворителей, некоторые из которых были уточнены изотропно из-за сильной разупорядоченности, остальные неводородные атомы уточнялись анизотропно. Структуру одной из молекул тетрагидрофурана не удалось установить однозначно из-за сильной разупорядоченности. Остальные атомы водорода были помещены в вычисленные позиции и уточнены методом наездника.

CCDC 1000212 содержит дополнительную кристаллографическую информацию для этой статьи. Эта информация может быть получена на бесплатной основе из www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (или из Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: +44(1223)336-033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная структура **1** в кристалле представляет собой катионный комплекс, в котором 5 атомов меди связаны между собой двумя мостиковыми 1,2-дифосфациклопентадиенидными лигандами и одним мостиковым атомом брома, а в качестве аниона выступает трибромид-анион (см. рисунок).

Геометрия кластера **1** значительно отличается от полученного ранее биядерного комплекса меди(I) на основе 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда, в котором шестичленное кольцо $-\text{Cu}-\text{P}-\text{P}-\text{Cu}-\text{P}-\text{P}-$ имеет конформацию *кресло*, а дифосфолидные лиганды со-планарны [10]. Так, в молекуле **1** шестичленное кольцо является плоским, а оба



Молекулярная структура $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\{\mu, \eta^1: \eta^1(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\}]_2[\text{CuBr}\{\mu, \eta^2: \eta^2(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\}] \times [\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\text{Br}\{\eta^2(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\}][\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\{\eta^2(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\}]^+ \cdot \text{Br}_3^-$ (**1**) (а) и строение остова комплекса (**1**) (б)

дифосфациклопентадиенидных фрагмента составляют угол 140° с плоскостью шестичленного цикла. Кроме того, в данном случае наблюдается увеличение связи фосфор—фосфор в 1,2-дифосфолидных лигандах по сравнению с биядерным 1,2-дифосфациклопентадиенидным комплексом меди(I) [10] (2,179(3) и 2,081(9) Å соответственно), а расстояния С—Р в фосфорном лиганде и Cu—Р в центральных шестичленных кольцах близки в случае обоих комплексов. Существенным отличием от ранее известных комплексов меди(I) с 1,2-дифосфолидным [10] и 1,2,4-трифосфолидным [22] лигандами в структуре катиона **1** является наличие различной координации атомов меди с фосфорными лигандами. Так, два атома меди Cu_1 и Cu_4 , находящиеся в центральном шестичленном кольце и дополнительно содержащие в координационной сфере по одной молекуле 2,2'-дипиридина, имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Кроме того они образуют связь металл—металл с Cu_{10} (2,637(2) и 2,617(1) Å соответственно), который, в свою очередь, имеет координацию гексагональной пирамиды с атомом брома в ее вершине Br_{11} (2,331(1) Å), кроме того реализуется координация за счет слабого связывания с π -системой атомов фосфора 1,2-дифосфолидных лигандов (2,432(3)—2,493(3) Å). Вместе с тем, атомы меди Cu_7 и Cu_9 имеют квадратно-пирамидальное окружение в результате образования более прочных координационных связей с π -системой атомов фосфора 1,2-дифосфолидных лигандов (2,290(2)—2,320(3) Å) по сравнению с Cu_{10} , дополнительной координации с 2,2'-дипиридином и мостиковым атомом Br_8 . Необходимо отметить, что расстояния $\text{Cu}_7\text{—Br}_8$ и $\text{Cu}_9\text{—Br}_8$ примерно одинаковые (2,642(2) и 2,582(2) Å соответственно), в результате чего сложно определить, какой из атомов меди является заряженным и стабилизируется трибромид-анионом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами показано, что реакции 1-триметилстаннил-3,4,5-три-*para*-хлорфенил-1,2-дифосола (**2**) с димером 2,2'-дипиридин бромид меди(I) протекает с образованием необычного пентаядерного кластера меди. Анализ рентгеноструктурных данных показал эквивалентность связей медь—галоген, с одной стороны, и медь—фосфор — с другой, что не позволяет сделать однозначного вывода о локализации заряда внутри кластера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bezkishko I.A., Zagidullin A.A., Milyukov V.A., Sinyashin O.G.* // Russ. Chem. Rev. – 2014. – **83**. – P. – 555 – 574.
2. *Schindler A., Balázs G., Zabel M., Gröger C., Kalbitzer R., Scheer M.* // C. R. Chimie. – 2010. – **13**. – P. 1241 – 1248.
3. *Welsch S., Gröger C., Sierka M., Scheer M.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – **50**. – P. 1435 – 1438.
4. *Schindler A., Heindl C., Balázs G., Gröger C., Virovets A.V., Peresyphina E.V., Scheer M.* // Chem. Eur. J. – 2012. – **18**. – P. 829 – 835.
5. *Bai J., Virovets A.V., Scheer M.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – **41**. – P. – 1737 – 1740.
6. *Dielmann F., Schindler A., Scheuermayer S., Bai J., Merkle R., Zabel M., Virovets A.V., Peresyphina E.V., Brunklaus G., Eckert H., Scheer M.* // Chem. Eur. J. – 2012. – **18**. – P. 1168 – 1179.
7. *Bai J., Virovets A.V., Scheer M.* // Science. – 2003. – **300**. – P. 781 – 783.
8. *Scheer M., Bai J., Johnson B.P., Merkle R., Virovets A.V., Anson C.E.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 4023 – 4026.
9. *Scheer M., Schindler A., Bai J., Johnson B.P., Merkle R., Winter R., Virovets A.V., Peresyphina E.V., Blatov V.A., Sierka M., Eckert H.* // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 2092 – 2107.
10. *Milyukov V.A., Bezkishko I.A., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E.* // Mendeleev Commun. – 2010. – **20**. – P. 195 – 196.
11. *Bezkishko I., Milyukov V., Kataev A., Litvinov I., Krivolapov D., Sinyashin O., Hey-Hawkins E.* // J. Organomet. Chem. – 2008. – **693**. – P. 3318 – 3320.
12. *Bezkishko I., Milyukov V., Sinyashin O., Hey-Hawkins E.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2011. – **186**. – P. 657 – 659.
13. *Milyukov V.A., Bezkishko I.A., Zagidullin A.A., Sinyashin O.G., Hey-Hawkins E.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2010. – **59**. – P. 1232 – 1236.
14. *Kitagawa S.M., Munakata M.* // Inorg. Chem. – 1981. – **20**. – P. 2261 – 2267.
15. *Bruker.* APEX2. Software Suite for Crystallographic Programs, Bruker AXS, Inc. – USA, Madison, WI, 2009.
16. *Bruker.* Area detector control and integration software. Version 5.x. In: SMART and SAINT. – Madison, Wisconsin (USA): Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., 1996.
17. *Sheldrick M.* // SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement – University of Goettingen, Germany, 1997.
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. – 2008. – **64**. – P. 112 – 122.
19. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837 – 838.
20. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1997. – **30**. – P. 565 – 566.
21. *Macrae F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A.* // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – **41**. – P. 466 – 470.
22. *Al-Ktaifani M.M., Hitchcock P.B., Nixon J.F.* // J. Organomet. Chem. – 2003. – **665**. – P. 101 – 106.