

УДК 548.3:549.452:546.183:547.361: 547.233.4

Н. Ф. Салівон – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;

Г. В. Нощенко – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;

Т. П. Ленківська – асистент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України

Структурна хімія комплексів купрум (I) хлориду та бромиду з ненасиченими четвертинними солями амонію та фосфонію

Роботу виконано на кафедрі хімії НЛТУ України

Проаналізовано особливості формування кристалічної структури комплексів купрум (I) хлориду та бромиду з ненасиченими четвертинними солями амонію та фосфонію.

Ключові слова: купрум (I) галогеніди, четвертинні солі амонію, четвертинні солі фосфонію, комплекс.

Салівон Н. Ф., Нощенко Г. В., Ленківська Т. П. Структурная химия комплексов хлорида и бромида меди (I) с ненасыщенными четвертичными солями аммония и фосфония. Аналізуються особливості формування кристалічних структур комплексів хлориду та бромиду меди (I) з ненасиченими четвертинними солями аммонія та фосфонія.

Ключевые слова: галогениды меди (I), четвертичные соли аммония, четвертичные соли фосфония, комплекс.

Salivon N. F., Noshchenko G. V., Lenkivska T. P. Structural Chemistry of Copper (I) Chloride and Bromide Complexes with Unsaturated Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts. Special features of crystal structure formation of copper(I) chloride and bromide complexes with unsaturated quaternary ammonium and phosphonium salts have been analyzed.

Key words: copper (I) halides, quaternary ammonium salts, quaternary phosphonium salts, complex.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Органічні солі амонію та фосфонію, як йонні рідини, широко використовуються для покриття сонячних елементів [12; 15], при переробці металів та їх оксидів [13; 19], як електроліти в електрохімічних пристроях [8; 22]. Крім того, йонні рідини виявилися хорошою альтернативою традиційним розчинникам у таких реакціях Фріделя–Крафтса [27], Грін'єра [14] та інших [25], в тому числі і в каталітичних синтезах за участю перехідних металів [26]. Уведення алільної групи до складу катіона в більшості випадків покращує фізичні та електрохімічні властивості йонних рідин [9; 22]. А зважаючи на значне розповсюдження металовмісних йонних рідин [10; 20], актуальним стає дослідження їх складу та будови, а відтак і властивостей. Серед металів, які входять до складу йонних рідин, ми зосередили свою увагу саме на Купрум (I) та комплексах Купрум (I) галогенідів з N- та P-алільними похідними, які є цікавими об'єктами дослідження, з огляду на їх двояке використання як каталізаторів, так і реагентів в органічних синтезах [21].

Особливості будови комплексів галогенідів купруму (I) з моно- та діаліламонієм, протонованими N-алільними похідними азометинів, N-алільними онієвими солями моно- та діазотистих ароматичних гетероциклів ґрунтовно вивчали М. П. Миськів, А. В. Павлюк, Б. М. Михаличко [2; 5]. Однак поряд із активними дослідженнями фізичних та електрохімічних властивостей четвертинних ненасичених солей амонію та фосфонію [16; 17; 22], їх комплекси з купрум (I) галогенідами вивчені не достатньо [1; 6]. Більше того, не проведено жодної спроби проаналізувати відмінності у будові комплексів купрум (I) галогенідів з ненасиченими солями амонію та фосфонію, які безперечно існують, виходячи з різниці у фізичних властивостях відповідних солей амонію та фосфонію, оскільки останні володіють нижчою в'язкістю, кращою провідністю та термостійкістю [23; 24].

Мета роботи – проаналізувати особливості формування кристалічних структур комплексів купрум (I) галогенідів з четвертинними ненасиченими солями амонію та фосфонію.

Матеріали і методи дослідження. Програма для дослідження та візуалізації кристалічних структур Mercury [18]. Методи дослідження – кристалохімічний аналіз структурної інформації.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На сьогодні відомо лише чотири комплекси купруму (I) з ненасиченими четвертинними солями амонію та фосфонію, з яких два з катіоном алілтриетиламонію та два з катіоном алілтрифенілфосфонію. Причому, комплекси з катіоном алілтриетиламонію є ізоструктурними.

Кристалографічні дані цих комплексів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Кристалографічні дані для комплексів купрум (I) галогенідів з четвертинними ненасиченими солями амонію та фосфонію

№ з/п	Склад	Пр. група	V, Å	Z	Література
I	$[(C_3H_5(C_2H_5)_3N)Cu_3Cl_4]$	$P2_1/a$	1507(3)	4	19
II	$[(C_3H_5(C_2H_5)_3N)Cu_3Br_{3,86}Cl_{0,14}]$	$P2_1/a$	1616(3)	4	19
III	$[C_3H_5(C_6H_5)_3P]CuCl_2$	$P2_1/n$	2120,5(1)	4	20
IV	$[C_3H_5(C_6H_5)_3P]CuBr_2$	$P2_1$	1057,18(4)	2	20

Структура комплексів I і II складається з поліядерних аніонів $(Cu_3X_4)^{n-}$, утворених кристалографічно незалежними атомами Купруму та галогену (рис. 1). Один із трьох атомів Купруму (I) координується С=C-групою катіона алілтриетиламонію та трьома атомами галогену, два інші атоми Купруму координуються лише з атомами галогену, утворюючи тригональні піраміди зі спільним аксіальним атомом галогену.

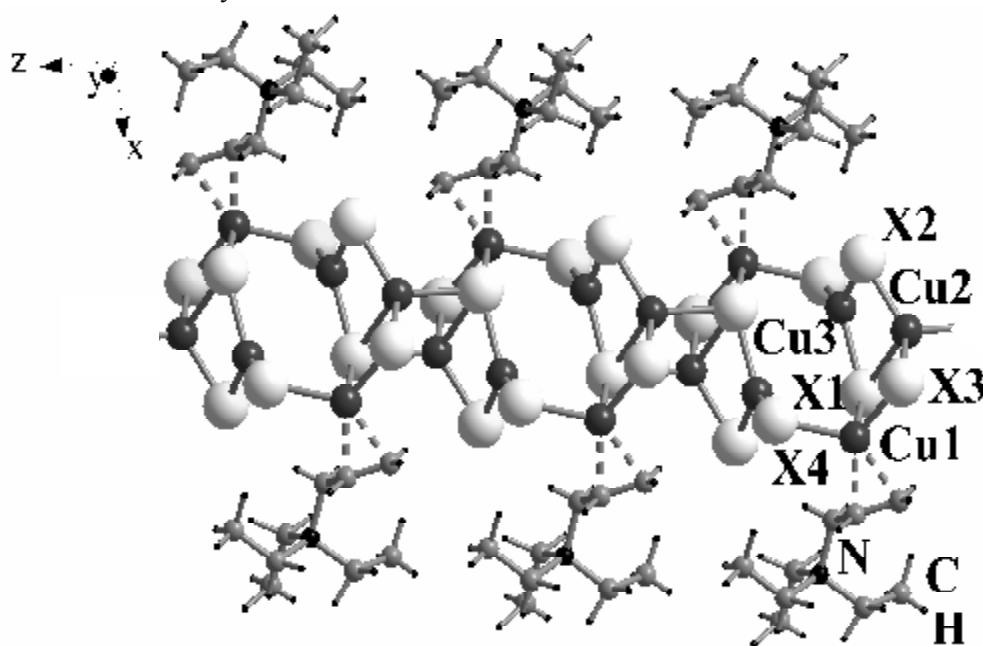


Рис. 1. Фрагмент ізоструктурних комплексів I, II

Кристалічні структури комплексів III і IV утворені катіонами алілтрифенілфосфонію та квазілінійними аніонами CuX_2^- (X = Cl, Br) (рис. 2, 3).

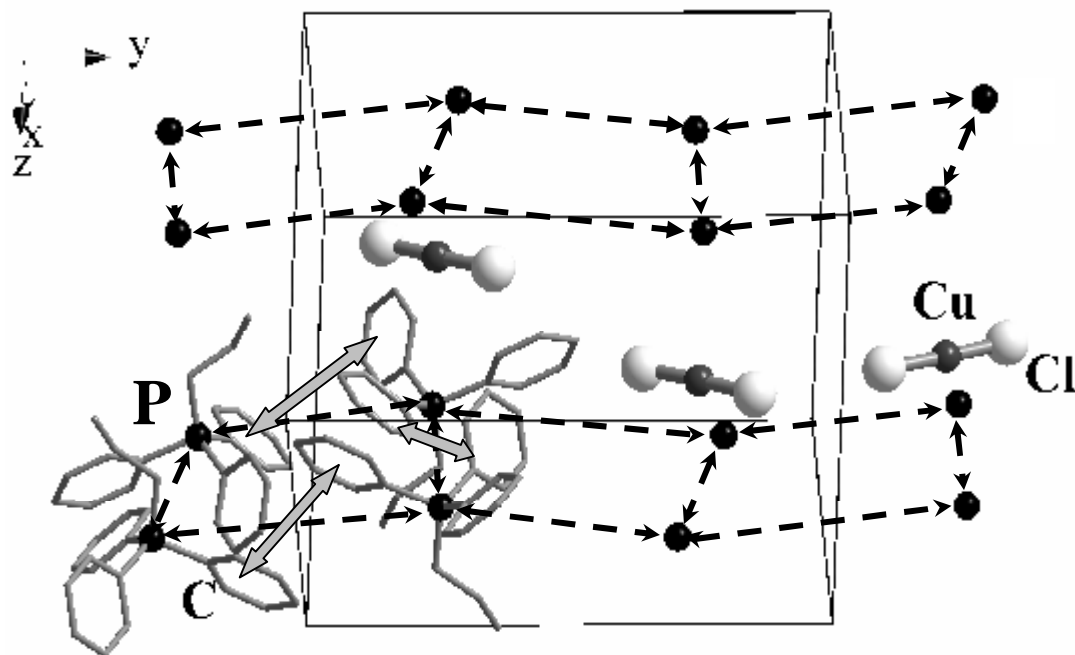


Рис. 2. Фрагмент структури III

Феніл-фенільна взаємодія між катіонами $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$ – штрихові стрілки, що з'єднують атоми фосфору. Стекінг фенільних груп – суцільні стрілки

На формування структур цих комплексів значно впливає багатократна феніл-фенільна взаємодія, енергія якої сягає 80 кДж/моль [11], що не менше енергії електростатичного притягання. Відтак, на рисунках 2, 3 показано структурні одиниці, сформовані катіонами алітрифенілфосфонію та аніони CuX_2^- , що силами електростатичного притягання та водневими зв'язками утримуються в порожнинах цих надмолекулярних утворень.

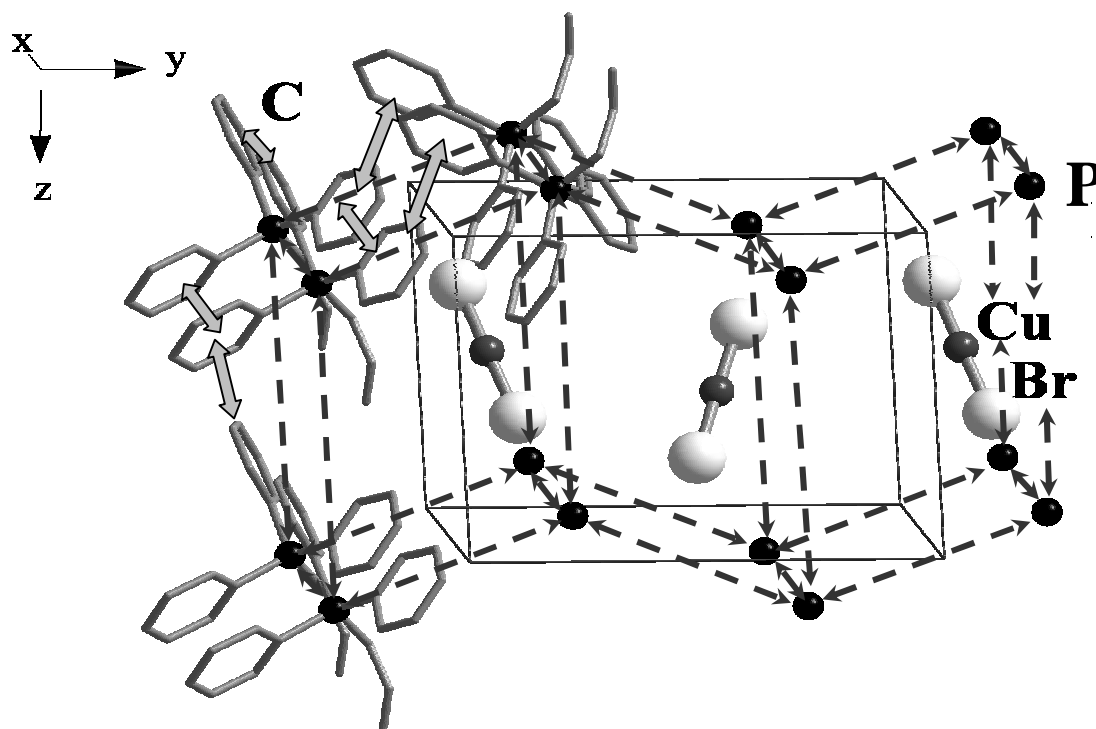


Рис. 3. Фрагмент структури IV

Феніл-фенільна взаємодія між катіонами $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$ – штрихові стрілки, що з'єднують атоми фосфору катіонів. Стекінг фенільних груп – суцільні стрілки

Комплексоутворення Cu(I) галогенідів з йонами алілтриетиламонію ($C_3H_5(C_2H_5)_3N^+$) та алілтрифенілфосфонію ($C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$) відбувається по-різному: у випадку катіону $C_3H_5(C_2H_5)_3N^+$ утворюються цвітер-іонні π -комплекси (C=C-група органічного катіона координується атомами Cu(I) за η^2 -типом), у випадку катіона $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$ утворюються комплекси за типом йонної солі (C=C-група не задіяна в координуванні атомами Cu(I), неорганічний аніон зв'язаний з органічним катіоном силами електростатичного притягання). Що ж заважає олефіновій групі алілтрифенілфосфонію координуватись з Cu(I)? Виявляється, що наявні в тетракоординованому атомі фосфору катіона $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$ вільні валентні d -орбіталі здатні до донорно-акцепторної взаємодії з π -орбіталами олефінової групи (так званий β -ефект). Така взаємодія здійснюється безпосередньо через простір, за механізмом $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомоспряження [7] і призводить до утворення внутрішньомолекулярного комплексу, в якому π -орбіталі групи C=C є донорами, а d -орбіталі Фосфору – акцепторами електронної густини (рис. 4).

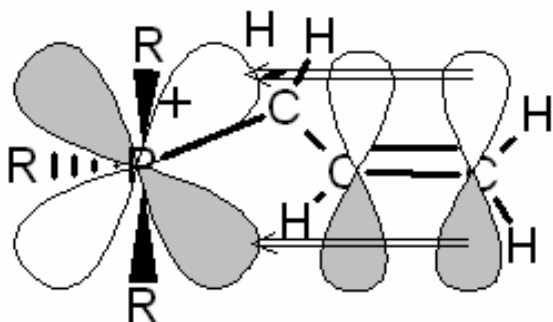


Рис. 4. Схема формування $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомоспряження в катіоні $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$

Очевидно, найбільш ефективне $(p-d)_{\pi,\sigma}$ -гомоспряження відбуватиметься за умови компланарного розміщення $\sigma-P^+-CH_2$ -зв'язку та p_π -орбіталей олефінової групи або перпендикулярного до площини, в якій лежить група $-HC=CH_2$. Так, у сполуках **III**, **IV** кут між площиною, проведеною через атоми карбону та фосфору групи $-C-P^+-CH_2-$ та площиною, в якій лежить група $-HC=CH_2$, становить 83° та 89° відповідно, що свідчить про досить ефективне внутрішньомолекулярне комплексоутворення, яке, в свою чергу, виключає можливість π -взаємодії олефінової групи з Cu(I). На протипагу цьому, відсутність обговорюваного β -ефекту в сполуках із Нітрогеном сприяє ефективній π -взаємодії олефінової групи та атома металу в комплексах **I** і **II** (однією з характеристик ефективної взаємодії Cu–(C=C) є кут C–Cu–C, який для комплексів **I** і **II** становить відповідно $37,1(4)^\circ$ та $38,4(7)^\circ$ [15]).

Ізоструктурність комплексів **I**, **II** при майже повній заміні (більше 96 %) атомів Хлору на атоми Броду виявилася цілком прогнозованою і характерною для цвітер-іонних π -комплексів з високим співвідношенням Купрум-олефін (3:1; 7:2) [3]. Це зумовлено тим, що основну роль у формуванні цих структур відіграють глобулярні поліядерні фрагменти $Cu^I X^{x-y}$, які є стійкою деформантою одного й того ж структурного типу – ZnS-сфалериту. Натомість, у комплексах купрум(I) галогенідів з алілініми похідними амонію еквімолярного складу зміна атомів Хлору на атоми Броду виявляється достатньою для поліморфного переходу [8], як і у випадку комплексів **III** та **IV**, неізоструктурність яких реалізується за типом просторова група–неізоморфна підгрупа ($P2_1/n-P2_1$) (табл. 1).

На протипагу закономірному зростанню об'єму елементарної комірки при заміщенні атомів Хлору на атоми Броду в структурах **I** і **II** в структурах **III** та **IV** (табл. 1) спостерігається зменшення об'єму комірки. Таке парадоксальне явище пояснюється впливом різних чинників на формування структур **I–IV**. Як вже зазначалося, в комплексах **I** і **II** саме неорганічний аніон є структуроформуючим чинником, відповідно заміна у ньому атомів Хлору на атоми Броду практично пропорційно збільшує об'єм комірки. Структури ж **III** та **IV** формують надмолекулярні мотиви з катіонів алілтрифенілфосфонію, опосередкований вплив на архітектурні параметри яких мають атоми галогену. Так, утворення міцніших водневих зв'язків у структурі **IV** порівняно зі структурою **III** сприяло перерозподілу феніл-фенільних взаємодій між катіонами $C_3H_5(C_6H_5)_3P^+$ (рис. 2, 3), посиленню стекінг-взаємодій фенільних груп, а відтак і формуванню більш щільного катіонного каркасу, який і визначає структуру комплексу в цілому.

Список використаної літератури

1. Ленківська Т. П. Синтез и кристаллическая структура комплексов галогенидов меди с триэтилаллил-аммоний (тэаа) хлоридом: $[(\text{тэаа}) Cu_3^I Cl_4]$, $[(\text{тэаа}) Cu_3^I Br_{3,86} Cl_{0,14}]$, $(\text{тэаа})_2 Cu^{II} Cl_4$ / Т. П. Ленківська, В. В. Олійник, В. Н. Давыдов // Журн. структур. химии. – 2004. – Т. 45, № 3. – С. 528–534.

2. Мыськів М. Г. Стереохімічні ефекти взаємодії медь(I)-кратна зв'язь С-С в олефінових і ацетиленових π -комплексах / [М. Г. Мыськів, В. В. Олійник] // Корд. хімія. – 1995. – Т. 21, № 4. – С. 290–310.
3. Особенности сочетания ионной и металл-олефиновой связей в кристаллических π -комплексах меди (I) / [Олійник В. В., Горешник Е. А.] // Журн. структур. хімії. – 1994. – Vol. 35, № 5. – С. 109–119.
4. Олійник В. В. Цвиттеріонні π -комплекси міді (I) : синтез і кристалічна структура сполучення $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_3$ / [В. В. Олійник, Т. Глов'як, М. Г. Мыськів] // Коорд. хім. – 1999. – Т. 25, № 10. – С. 790–795.
5. Павлюк А. В. Структурна хімія алілійних і ацетиленових π -комплексів міді (I) / [А. В. Павлюк, Б. М. Мыхалічко, М. Г. Мыськів] // Корд. хімія. – 2004. – Т. 30, № 3. – С. 172–196.
6. Синтез і кристалічні структури галогеніонів(I) алілілтрифенілфосфонія / [Г. В. Ношенко, Н. Ф. Салівон, Б. Зарухта, В. В. Олійник] // Журн. структур. хімії. – 2011. – в печаті.
7. Шаманін В. В. (p-d) π -, (p-d) σ - і (d-d)-гомосопряження в кремнійорганічних сполученнях / [В. В. Шаманін, А. Ю.Осадчев, С. С. Скороходов] // ДАН, Хімія. – 2001. – Т. 380, Вып. 1. – С. 247–321.
8. Шведене Н. В. Іонні рідини в електрохімічних сенсорах / [Н. В. Шведене, Д. В. Чернышев, И. В. Плетнёв] // Журн. Рос. хім. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 80–91.
9. Allylimidazolium Halides as Novel Room Temperature Ionic Liquids / [T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno] // Chem. Lett. – 2004. – Vol. 33. – P. 1360–1361.
10. Copper(I)-Containing Ionic Liquids for High-Rate Electrodeposition / [N. R. Brooks, S. Schaltin, K. V. Hecke et al.] // Chem. Eur. J. – 2011. – Vol. 17, Is. 18. – P. 5054–5059.
11. Dominant cation-cation supramolecular motifs in crystals. Hexagonal arrays of sextuple phenyl embraces in halometalate salts of MePh_3P^+ / [C. Hasselgren, Ph. A. W. Dean, M. L. Scudder, C. Craig, I. G. Dance] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 2019–2027.
12. Electrolyte infiltration in phosphazene-based dye-sensitized solar cells / [Sh.-T. Fei, S.-H. A. Lee, S. M. Purssel et al.] // J. Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 5223–5230.
13. Geldbach T. J. Organometallics in Ionic Liquids : Catalysis and Coordination Chemistry / [T. J. Geldbach] // Organomet. Chem. – 2008. – Vol. 34. – P. 58–73.
14. Grignard Reactions in Pyridinium and Phosphonium Ionic Liquids / [L. Ford, F. Atefi, R. D. Singer, P. J. Scammells] // Europ. J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 2011. – P. 942–950.
15. Gorlov M. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells / [M. Gorlov, L. Kloo] // Dalton Trans. – 2008. – P. 2655–2666.
16. Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / [H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto et al.] // Chem. Lett. – 2000. – Vol. 29. – P. 922–923.
17. Matsumoto H. Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions / [H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki] // Chem. Commun. – 2002. – P. 1726–1727.
18. Mercury3.0 / Copyright © 2012 The Cambridge Crystallographic Data Centre Registered Charity № 800579.
19. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids / [A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, K. S. Ryder] // Green Chem. – 2011. – Vol. 13. – P. 471–481.
20. Sun H. The crystal structure of a metal-containing ionic liquid: A new octachlorotricuprate (II) / [H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer] // Z. Kristallogr. – 2005. – Vol. 220, Is. 1. – P. 42–44.
21. Transition Metals for Organic Synthesis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. – New York, 2004. – 662 p.
22. Tsunashima K. Physical and electrochemical characterization of ionic liquids based on quaternary phosphonium cations containing a carbon-carbon double bond / [K. Tsunashima, Ya. Ono, M. Sugiyama] // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 4351–4355.
23. Tsunashima K. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes / [K. Tsunashima, M. Sugiyama] // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9. – P. 2353–2358.
24. Tsunashima K. Physical and electrochemical properties of room temperature ionic liquids based on quaternary phosphonium cations / [K. Tsunashima, M. Sugiyama] // Electrochemistry – 2007. – Vol. 75. – P. 734–737.
25. Wasserscheid P. Ionic liquids in synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton // Wiley-VCH. – 2007. – 776 p.
26. Welton T. Ionic liquids in catalysis / [T. Welton] // Coord. Chem. Rev. – 2004. – Vol. 248. – P. 2459–2477.
27. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel-Crafts acylation of ferrocene / [J. K. Surette, L. Green, R. D. Singer] // Chem. Commun. – 1996. – P. 2753–2754.

Ел. адреси: nf-25@mail.ru, NoschenkoG.@ukr.net,
Lenkivska-tp@ukr.net

Статтю подано до редколегії
18.10.2011 р.