

УДК 548.736: 546.571: 546.183

## НЕКОВАЛЕНТНІ ВЗАЄМОДІЇ В КРИСТАЛІЧНІЙ СТРУКТУРІ БІС(АЛІЛТРИФЕНІЛФОСФОНІЙ) ТЕТРАБРОМОКУПРАТУ (II)

Н. Салівон, Т. Ленківська, Г. Нощенко

Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Ген. Чупринки, 103, 79044 Львів, Україна  
e-mail: nf-25@mail.ru

Безпосередньою взаємодією алілтрифенілфосфоній броміду та купрум (II) броміду в водно-етанольному розчині отримано комплекс  $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{CuBr}_4]$  та проведено його рентгеноструктурне дослідження: просторова група  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,7779(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,7516(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,8317(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73,247(2)^\circ$ ,  $\beta = 86,178(2)^\circ$ ,  $\gamma = 67,806(2)^\circ$ ,  $V = 2000,16(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{розр}} = 1,644 \text{ г/см}^3$ . Катіони алілтрифенілфосфонію завдяки  $\pi$ - $\pi$  стекінг взаємодії фенільних груп та алільної і фенільної груп формують одно- та двовимірні надмолекулярні утворення, у порожнинах яких містяться аніони  $\text{CuBr}_4^{2-}$ , зафіксовані за допомогою системи водневих зв'язків  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$  та аніон- $\pi$  взаємодії  $\text{Br}\cdots$ фенільна група.

*Ключові слова:* тетрабромocupрат, алілтрифенілфосфоній, феніл-фенільна взаємодія, аліл-фенільна взаємодія, аніон- $\pi$  взаємодія.

Комплекси типу  $\text{A}_2[\text{CuX}_4]$ , де  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , привертають увагу дослідників з огляду на їхні оптичні властивості, термохромізм, а особливо – магнітні властивості [1]. Взаємозв'язок будови таких комплексів та магнітних (антиферромагнітних) властивостей доцільно досліджувати в бромовмісних комплексах  $\text{A}_2[\text{CuBr}_4]$ , магнітні властивості яких майже не залежать від геометрії аніона, а визначені винятково параметрами нековалентної  $\text{Cu}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{Cu}$  взаємодії [1], яка, відповідно, пов'язана з природою катіона та надмолекулярною будовою сполуки. У цьому разі основну увагу приділяють комплексам з нітрогеновмісними гетероциклічними основами або їхніми галогенопохідними [2], надмолекулярні мотиви в яких реалізуються за участю як класичних водневих зв'язків, так і нековалентної взаємодії:  $\text{X}\cdots\text{X}$  (де  $\text{X}$  – галоген [3]),  $\text{X}-\pi$  [4],  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  [5] та  $\pi$ - $\pi$  стекінгу [6]. Поряд з цим зроблено лише спорадичні спроби синтезувати комплекси за участю тетрафеніл- та алілтрифенілфосфонію [7, 8], архітектурні параметри яких формуються за допомогою багатократної феніл-фенільної взаємодії (енергія якої сягає  $80 \text{ кДж/моль}$  [9], що незначно менше від енергії електростатичного притягання). Причому структурна лабільність катіонів тетрафеніл- та аліл-трифенілфосфонію забезпечує значну різноманітність сполук цього класу [10]. Серед солей алілтрифенілфосфонію саме алілтрифенілфосфоній привертає до себе увагу з огляду на можливість формування в його сполуках надмолекулярних мотивів завдяки як багатократній феніл-фенільній, так і аліл-фенільній взаємодії, що є цікавим з погляду кристалічної інженерії. Однак комплексні сполуки з алілтрифенілфосфонієм сьогодні практично не досліджені, визначено кристалічні структури лише чотирьох сполук [11]. Відтак, нижче розглянуто синтез, рентгеноструктурний та кристалохімічний аналізи комплексу  $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{CuBr}_4]$  (II).

Для отримання придатних для рентгеноструктурного аналізу кристалів комплексу **I** змішали 2 мл 0,2 М етанольного розчину алілтрифенілфосфоній броміду та 1 мл 0,2 М водно-етанольного розчину  $\text{CuBr}_2$ . Отриманий розчин помістили в ексикатор над  $\text{CaCl}_2(\text{безв.})$ . Через дві доби, після упарювання близько  $\frac{3}{4}$  об'єму розчину, утворились коричневі призми кристалів комплексу **I**.

Структуру розв'язано прямими методами з подальшим застосуванням послідовних синтезів Фур'є. Атоми Гідрогену знайдено з різницевих синтезів Фур'є та уточнено в моделі "вершника" разом з неводневими атомами. Повноматричне уточнення для координат та ізотропних теплових параметрів атомів виконано на основі масиву  $F^2(hkl)$ . Усі обчислення зроблено за допомогою пакета програм SHELX-97 [12]:  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{CuBr}_4$ ,  $M = 989,86$  г/моль, триклінна сингонія, просторова група  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,7779(3)$  Å,  $b = 11,7516(3)$  Å,  $c = 17,8317(5)$  Å,  $\alpha = 73,247(2)^\circ$ ,  $\beta = 86,178(2)^\circ$ ,  $\gamma = 67,806(2)^\circ$ ,  $V = 2000,16(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 113,1$  К,  $\mu_{\text{Mo}} = 4,65$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 53,0^\circ$ ,  $F(000) = 982$ , 9 186 вимірних рефлексів, 6 546 незалежних, 442 уточнювальні параметри, вагова схема –  $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0307P)^2+1,0369P]$ , де  $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$ ,  $R(F) = 0,0364$ ,  $R(F_w) = 0,0782$ ,  $S = 1,031$ . Координати атомів і їхні теплові параметри депоновані до Кембріджського банку структурних даних – CCDC 849330 (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax, +44-(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Асиметрична одиниця в **I** утворена аніоном  $\text{CuBr}_4^{2-}$  та двома кристалографічно незалежними катіонами  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+(\text{L}^+)$ .

В аніоні  $\text{CuBr}_4^{2-}$  атом Купруму (II) має деформоване тетраедричне оточення, довжини зв'язків Cu–Br у якому становлять 2,3449(5)–2,4270(5) Å, а валентні кути: 98,02(2)–131,45(2)° (див. таблицю). Атоми Брому  $\text{CuBr}_4^{2-}$  формують розгалужену систему водневих зв'язків з атомами Гідрогену метиленових та  $\alpha$ -вуглецевих атомів фенільних груп, найкоротші з яких становлять 2,817(2)–2,904(5) Å. Отже, геометрія аніона є проміжна між тетраедричною ( $T_d$ ) та квадратно-планальною ( $D_{4h}$ ), що є наслідком сумісного впливу ефекту Яна-Телера та міжмолекулярної взаємодії.

Деякі довжини зв'язків та валентні кути в структурі **I**

Зв'язок	$d$ , Å	Кут	$\omega$ , град.
Cu–Br(1)	2,4270(5)	Br(1)–Cu–Br(2)	102,19(2)
Cu–Br(2)	2,3885(5)	Br(1)–Cu–Br(3)	98,02(2)
Cu–Br(3)	2,3449(5)	Br(1)–Cu–Br(4)	130,14(2)
Cu–Br(4)	2,3934(5)	Br(2)–Cu–Br(3)	131,45(2)
P(1)...P(1)'	6,273(4)	Br(2)–Cu–Br(4)	100,03(2)
P(1)...P(1)''	6,540(6)	Br(3)–Cu–Br(4)	99,62(2)
P(2)...P(2)'	7,899(6)	P(1)...P(1)'...P(1)''	133,03(2)
P(2)...P(2)''	7,74(1)	P(2)''...P(2)...P(2)'	97,40(1)
P(2)'...P(2)'''	7,85(1)	P(2)...P(2)'...P(2)'''	86,35(1)
		P(2)'...P(2)'''...P(2)	107,69(1)

У структурі **I** іони  $\text{L1}^+$  завдяки  $\pi$ - $\pi$  стекінгу фенільних груп об'єднуються в димери  $(\text{L1}^+)_2$  (див. рис. 1, а). У димерах три фенільні групи одного катіона взаємодіють з трьома фенільними групами іншого, формуючи надмолекулярну систему з шести феніл-фенільних взаємодій T-типу (*edge-to-face* (*ef*)). Такий тип взаємодії отримав назву *six-fold phenyl embrace* (*6PE*) [13]. Зручною для обчислення характеристикою ефективності  $\pi$ - $\pi$  стекінгу фенільних груп сусідніх іонів феніл-

фосфонію є відстань між їхніми атомами фосфору ( $P...P < 9 \text{ \AA}$ ) [10] (для *bPE*, зокрема, метилтрифенілфосфонію, відстань  $P...P$  є в межах  $6,2\text{--}6,7 \text{ \AA}$  [9]). У структурі **I** відстань  $P...P$  у димерах становить  $6,273(4) \text{ \AA}$ . Ще одним параметром, який характеризує *bPE* є колінеарність  $C-P$  та  $P'-C$  зв'язків сусідніх іонів. У димері  $(L1^+)_2$  торсійний кут  $C-P...P'-C$  становить  $180,17^\circ$ . Відстань між центрами протилежних фенільних груп у *bPE* є в межах  $4,929\text{--}5,457 \text{ \AA}$  і близька до розрахованої оптимальної відстані ( $5 \text{ \AA}$ ) між центрами двох молекул бензену [14], що взаємодіють *ef*. Кути ( $\alpha$ ) між площинами фенільних груп, залучених до *bPE* є в межах  $65,83\text{--}82,67^\circ$ .

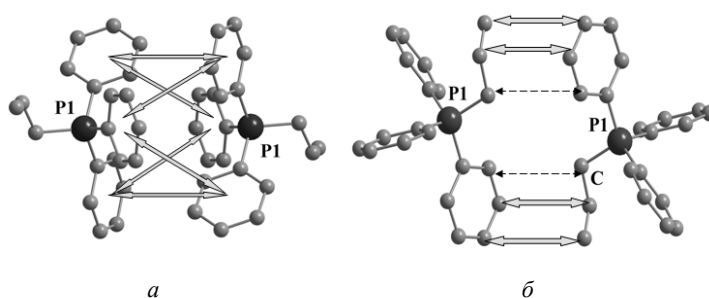
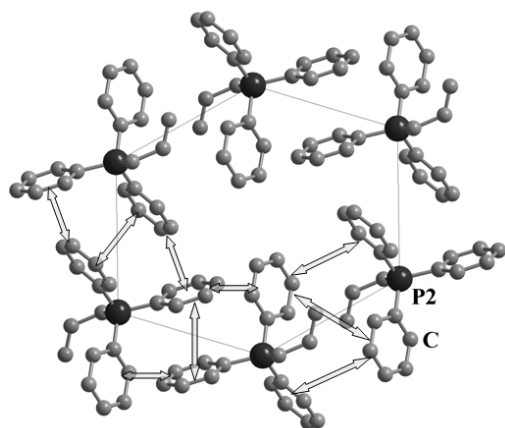
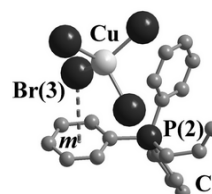


Рис. 1. Катіони  $L1^+$ , об'єднані  $\pi$ - $\pi$  стекінгом шести фенільних груп (а), та катіони  $L1^+$ , об'єднані аліл-фенільною взаємодією (б)

Привертає увагу також взаємне розташування алільної та фенільної груп від двох катіонів  $L1^+$ , що не взаємодіють *bPE* (див. рис. 1, б). Зв'язок  $C=C$  алільної групи одного катіона  $L1^+$  практично паралельний ( $\beta = 17,43^\circ$ ) до площини фенільної групи іншого катіона  $L1^+$ . Відстань між центром зв'язку  $C=C$  алільної групи та площиною фенільної групи становить  $3,338 \text{ \AA}$  (відстань між найближчими атомами фенільної та алільної груп –  $3,526(5)$  та  $3,929(6) \text{ \AA}$ ), що дає підстави говорити про  $\pi_{C=C} \leftrightarrow \pi_{Ph}$  взаємодію між алільною та фенільною групами катіонів  $L1^+$  [15]. У цьому разі варто розглянути конформаційні параметри алільної групи катіона  $L1^+$ . Торсійний кут  $P-C-C=C$  становить  $100,1(4)^\circ$ , для порівняння: у катіоні пропілтрифенілфосфонію відповідний торсійний кут  $P-C-C-C$  дорівнює  $150^\circ$  [16]. Тобто алільна група в катіоні  $L1^+$  розміщена так, що  $\pi$ -орбітали групи  $C=C$  напрямлені у бік атома Фосфору для найефективнішої  $\pi_{C=C} \rightarrow \sigma_P$  гіперкон'югації [17]. Однак той факт, що в іншому, кристалографічно незалежному катіоні  $L2^+$ , де нема аліл-фенільної  $\pi$ - $\pi$  взаємодії, відповідний торсійний кут набуває менше значення ( $-89,6(5)^\circ$ ), ніж в  $L1^+$ , свідчить про те, що в катіоні  $L1^+$  конформація алільної групи є наслідком компромісу між  $\pi_{C=C} \rightarrow \sigma_P$  гіперкон'югацією та  $\pi_{C=C} \leftrightarrow \pi_{Ph}$  аліл-фенільною взаємодією.

Об'єднання йонів  $L2^+$  відбувається за допомогою взаємодії лише двох фенільних груп від кожного з катіонів, проте така взаємодія включає як *offset face to face* (*off*), так і *ef* стекінг фенільних груп. Такий тип взаємодії отримав назву *parallel four fold phenyl embrace* (*P4PE*) [18]. Завдяки *P4PE* взаємодії катіони  $L2^+$  об'єднуються в шестичленні цикли з конформацією крісла, а відтак і в гофровані сітки (101) (рис. 2). Довжини сторін  $P...P$  в шестикутниках є в межах  $7,743\text{--}7,899 \text{ \AA}$ , а відповідні кути становлять  $P...P...P$   $86,35\text{--}107,69^\circ$  (див. таблицю). Відстань між центрами двох фенільних груп, що взаємодіють за типом *ef*, є дещо менша, ніж у *bPE*, і становить  $4,828\text{--}4,952 \text{ \AA}$ , кут  $\alpha = 66,43\text{--}86,29^\circ$ . У випадку взаємодії *off* відстань між площинами

Рис. 2. Супрамолекулярний шести-членний цикл з катіонів  $L2^+$ Рис. 3. Аніон- $\pi$  взаємодія  $Br \cdots$  фенільна група

фенільних груп, що взаємодіють,  $d_{\perp} = 3,526\text{--}3,536 \text{ \AA}$ , зміщення ж між їхніми центрами  $d_{\leftrightarrow} = 1,221\text{--}1,250 \text{ \AA}$ , тоді як розрахована оптимальна відстань між двома молекулами бензену, що взаємодіють *off*,  $d_{\perp} = 3,6 \text{ \AA}$ ,  $d_{\leftrightarrow} = 1,6 \text{ \AA}$  [14]). Схожі сітки формують катіони алілтрифенілфосфонію і в структурах з комплексним аніоном три( $\mu_2$ -бромо-біс(дибромо-трифенілфосфінородатом) [11].

Одна з фенільних груп катіона  $L2^+$ , крім *P4PE*, взаємодіє ще з атомом галогену неорганічного аніона. Атом  $Br(3)$  знаходиться на відстані  $3,604 \text{ \AA}$  від площини фенільної групи (рис. 3), а відхилення атома Бромю від нормалі до площини фенільної групи –  $8,5^\circ$ , що дає підстави говорити про аніон- $\pi$  взаємодію [4] між електронно-дефіцитною фенільною групою катіона  $L2^+$  та атомом Бромю аніона  $CuBr_4^{2-}$ .

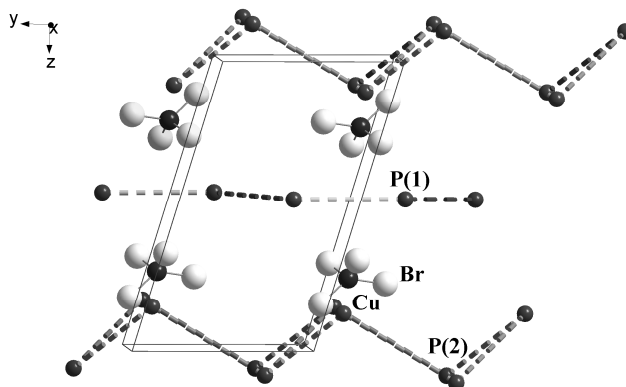


Рис. 4. Фрагмент структури I. Для спрощення не зображені атоми Карбону та Гідрогену. Штрихові лінії показують найкоротші відстані між атомами Фосфору

Отже, структура **I** формується із гофрованих сіток катіонів  $L2^+$ , об'єднаних за допомогою *P4PE*, та ланцюжків з катіонів  $L1^+$ , сформованих *6PE* і  $\pi_{C=C} \leftrightarrow \pi_{Ph}$  взаємодією. У порожнинах між структурними одиницями з катіонів алілтрифенілфосфонію завдяки силам електростатичного притягання, водневим зв'язкам та Вг- $\pi$  взаємодії утримуються аніони  $CuBr_4^{2-}$  (див. рис. 4).

1. *Turnbull M.M., Landee Ch.P., Wells B.M.* Magnetic exchange interactions in tetrabromocuprate compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 2567–2576.
2. *AlDamen M.A., Haddad S.F.* The nonclassical noncovalent interactions control: a case study of the crystal structure of 3,5-dibromo-2-amino-4,6-dimethylpyridinium tetrahalocuprate  $[3,5-DBr-2-A-4,6-DMPH]_2CuX_4$  ( $X=Cl, \text{ and } Br$ ) // *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 985. P. 27–33.
3. *Awwadi F.F., Willett D.D., Twamley B.* The aryl chlorine–halide ion synthon and its role in the control of the crystal structures of tetrahalocuprate(II) ions // *Cryst. Growth. Des.* 2007. Vol. 7. N 4. P. 624–632.
4. *Estarillas C., Bauzá A., Frontera A.* et al. On the directionality of anion– $\pi$  interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. N 13. P. 5696–5702.
5. *Nishio M., Hirota M., Umezawa Y.* The CH- $\pi$  interaction: evidence, nature, and consequences Wiley-VCH. 1998.
6. *Meyer E. A., Castellano R. K., Diederich F.* Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42. N 11. P. 1210–1250.
7. *Essawi M.M.El.* Synthesis and characterization of triphenylmethylphosphonium transition metal salts // *Trans. Met. Chem.* 1997. Vol. 22. N 2. P. 117–122.
8. Cambridge Structural Database, deposition number CCDC TPHTCC, XAGLEW.
9. *Hasselgren C., Dean Ph. A. W., Scudder M. L.* et al. Dominant cation–cation supramolecular motifs in crystals. Hexagonal arrays of sextuple phenyl embraces in halometalate salts of  $MePh_3P^+$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997. P. 2019–2027.
10. *Dance I., Scudder M.* Molecules embracing in crystals // *Cryst. Eng. Comm.* 2009. Vol. 11. P. 2233–2247.
11. Cambridge Structural Database, deposition number CCDC BEDSUY, BEDREH, 824413, 824259.
12. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXL-97. Programs for the solution and refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
13. *Dance I., Scudder M.* Supramolecular motifs: concerted multiple phenyl embraces between  $Ph_3P^+$  cations are attractive and ubiquitous // *Chem. Eur. J.* 1996. Vol. 2. P. 481–486.
14. *Sinnokrot M.O., Sherrill C.D.* High-accuracy quantum mechanical studies of  $\pi$ -interactions in benzene dimers // *J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 110. N 37. P. 10656–10668.
15. *Oliveira F. G., Esteves P. M.* Interaction of allylic carbocations with benzene: a theoretical model of carbocationic intermediates in terpene biosynthesis // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. Vol. 22. N 10. P. 1979–1986.
16. *Cherwinski E.W.* Triphenyl(propyl)phosphonium bromide // *Acta. Cryst.* 2004. Vol. E60. N 8. P. o1442–o1443.
17. *Lambert J.B., Shawl C.E., Basso E.* Neutral hyperconjugation and one-bond couplings between heavy atoms // *Can. J. Chem.* 2000. Vol. 78. N 11. P. 1441–1444.

18. Scudder M., Dance I. Crystal supramolecular motifs. Ladders, layers and labyrinths of  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  cations engaged in fourfold phenyl embraces // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. P. 3155–3165.

**NONCOVALENT INTERACTION IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF  
BIS(ALLYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM) TETRABROMOCUPRATE (II)**

**N. Salivon, T. Lenkivs'ka, G. Noshchenko**

*Ukrainian National University of Forestry and Wood Technology,  
General Chuprynka Str., 103, 79044 Lviv, Ukraine  
e-mail: nf-25@mail.ru*

By the reaction of aqueous-ethanol solutions of allyltriphenylphosphonium bromide and copper(II) bromide  $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{CuBr}_4]$  (I) complex was obtained and X-ray structure characterized: space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,7779(3)$ ,  $b = 11,7516(3)$ ,  $c = 17,8317(5)$  Å,  $\alpha = 73,247(2)^\circ$ ,  $\beta = 86,178(2)^\circ$ ,  $\gamma = 67,806(2)^\circ$ ,  $V = 2000,16(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1,644$  g/cm<sup>3</sup>. In the structure allyltriphenylphosphonium cations incorporates into 1D and 2D supramolecular assemblies through the phenyl-phenyl and allyl-phenyl  $\pi$ -interactions. Positions of  $\text{CuBr}_4^-$  anions in the channels of cationic network are fixed through numerous weak C–H $\cdots$ Br hydrogen bonds and Br $\cdots$ phenyl group anion- $\pi$  interactions.

*Key words:* tetrabromocuprate, allyltriphenylphosphonium, phenyl-phenyl interaction, allyl-phenyl interaction, anion- $\pi$  interaction.

**НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  
БИС(АЛЛИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ) ТЕТРАБРОМОКУПРАТА (II)**

**Н. Саливон, Т. Ленкивская, Г. Нощенко**

*Национальный лесотехнический университет Украины,  
ул. Ген. Чупрынки, 103, 79044 Львов, Украина  
e-mail: nf-25@mail.ru*

Непосредственным взаимодействием аллилтрифенилфосфоний бромида с бромидом меди (II) в водно-этанольном растворе синтезировано и рентгеноструктурно исследовано комплекс состава  $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{CuBr}_4]$ : пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,7779(3)$ ,  $b = 11,7516(3)$ ,  $c = 17,8317(5)$  Å,  $\alpha = 73,247(2)^\circ$ ,  $\beta = 86,178(2)^\circ$ ,  $\gamma = 67,806(2)^\circ$ ,  $V = 2000,16(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{расч}} = 1,644$  г/см<sup>3</sup>. В кристаллической структуре комплекса катионы аллилтрифенилфосфония за счет  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействий фенильных групп и аллильной и фенильной групп формируют одно- и двумерные надмолекулярные образования, в полостях которых находятся анионы  $\text{CuBr}_4^{2-}$ , зафиксированные с помощью системы водородных связей C–H $\cdots$ Br и анион- $\pi$  взаимодействий Br $\cdots$ фенильная группа.

*Ключевые слова:* тетрабромocupрат, аллилтрифенилфосфоний, фенил-фенильное взаимодействие, аллил-фенильное взаимодействие, анион- $\pi$  взаимодействие.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011