

Preparation and Molecular Structure of 1,3-Diphenyltriazene Copper (I) Complex

Aghabozorg, H.

*Department of Chemistry, Faculty of Sciences.
Teacher Training University, Tehran - IRAN.*

Gambarotta, S.

*Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario, CANADA.*

Key words: *1,3-Diphenyltriazene Copper(I) Complex, Preparation, Molecular Structure, Cu-Cu Interactions.*

Abstract: 1,3-Diphenyltriazene (HDPT) reacts with NaH in THF and generates the sodium salt (NaDPT). Further reaction of $[\text{Cu}(\text{TMEDA})]_2[\text{CuCl}_2]$ with one equivalent of this ligand in THF leads to the formation of a dimeric Cu (I) complex, $[\text{Cu}(\text{DPT})]_2$. The molecular structure has been determined by using single-crystal X-ray diffraction method. The orange complex crystallizes in monoclinic space group C2/c with four molecules per unit cell. The unit cell dimensions are $a=26.184(12)$, $b=5.564(2)$, and $c=15.695(5)\text{\AA}$ with $\beta=116.51(3)^\circ$. The final R value is 0.054 for 2050 reflections measured. Coordination number around each copper is two (nearly linear). The Cu-Cu distance is $2.447(2)\text{\AA}$.

پژوهشی

[Cu(DPT)₂] مولکولی کمپلکس ساختار مولکولی و مطالعه تهیه با پرتو X ۱، ۳-دی فنیل تری آزن (HDPT)

حسین آقابزرگ * - سندرو گمباروتا **

* بخش شیمی دانشگاه تربیت معلم تهران - ایران

** بخش شیمی دانشگاه اوتاوا - کانادا

چکیده: ۱، ۳-دی فنیل تری آزن، HDPT، NaH در تراهیدروفوران (THF) تشکیل نمک سدیم، NaDPT، می‌دهد. از اثر این نمک با [Cu(TMEDA)₂][CuCl₂] در THF کمپلکس نارنجی رنگ دیمر مس (I)، [Cu(DPT)₂] تشکیل می‌شود. ساختار مولکولی این کمپلکس به روش پراش سنجی تک بلور پرتو X تعیین شده است. بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی C₂/C با چهار مولکول در یاخته یکه

متبلور می‌شود. پارامترهای یاخته یکه عبارت اند از:

$a = ۲۶۱۸۴(۱۲)\text{\AA}$ ، $b = ۵۵۶۴(۲)\text{\AA}$ ، $c = ۱۵۶۹۵(۵)\text{\AA}$ ، $\beta = ۱۱۶۵۱(۳)^\circ$

$V = ۲۰۴۶(۲)\text{\AA}^۳$ و $D_{\text{calc}} = ۸۴۳\text{gcm}^{-۳}$. مقدار R برای ۲۰۵۰ بازتاب برابر

۵۴٪ است. عدد همارای اتمهای مس دو (تقریباً خطی) است. فاصله Cu-Cu برابر

۲۴۴۷(۲) Å است که نمایانگر برهمنش قوی بین اتمهای مس است.

واژه‌های کلیدی: تهیه، کمپلکس مس (I)، ۱، ۳-دی فنیل تری آزن، ساختار مولکولی، برهمنش Cu-Cu

مقدمه

شیمی همارایی (کوئور دیناسیون) مس (I) در سالهای اخیر به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است و همارزی مولکولی (استوکیومتری) چندگانه برای این کمپلکسها مشاهده شده است. شیمی فضایی مس (I) تابع آثار فضایی و الکترونی لیگاند است. به کارگیری لیگاندهای حجمی معمولاً باعث تشکیل کمپلکسها باید با عدد همارایی پایین یعنی دو می‌شوند [۱-۴]. لیگاندهای کی لیت، آنیونی سه مرکزی، نقش بسیار برجسته‌ای در تشکیل کمپلکسها مس (I) دیمر، تریمر و تترامر با فاصله‌های کوتاه Cu-Cu دارند [۵-۱۶]. در این پژوهش تحقیقاتی، کمپلکس مس (I) دیمر $[\text{Cu}(\text{DPT})_2]$ از اثر نمک سدیم ۳ ، ۱ - دی فنیل تری آزن بر کمپلکس $[\text{Cu}(\text{TMEDA})_2][\text{CuCl}_2]$ در THF تهیه و تک بلور آن به وسیله پراش پرتو X مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

طرز کار و نتایج تجربی

تمام واکنشها و عملیات تحت آتمسفر نیتروژن خشک و خلاء و در جعبه خشک با به کارگیری روش شلینک انجام گرفته است. کلیه حلالها به روشهای استاندارد، خشک و تقطیر و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طیف فروسرخ Nujol به وسیله دستگاه پرکین-مالر ۳۹۳ گرفته شده است.

الف) تهیه کمپلکس

به ۱۰۰ ml THF که حاوی ۱ ، ۳ - دی فنیل تری آزن است (۰.۰۴ g، ۱۴ mmol) در حال بهمzدن مقدار زیادی سدیم هیدرید (حدود چهار برابر مقدار لازم) به آهستگی به آن افزوده و سپس مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه به آرامی گرمایی گردانید. محلول زلال قرمز اولیه به رنگ قرمز تیره که حاوی NaCl بود درآمد. پس از صاف کردن محلول اخیر، محلول قرمز تیره زلال شد. با افزودن کمپلکس $[\text{Cu}(\text{TMEDA})_2][\text{CuCl}_2]$ (۰.۷ g، ۵ mmol)

به نسبت ۱:۱ (فلز: لیگاند)، بلورهای ریز نارنجی رسوب کرد. جهت تهیه بلورهای مناسب برای بررسی با پراش پرتو ایکس، بلورهای ریز را در THF حل کرده و محلول را به اشباع رساندیم. سپس این محلول به مدت سه روز در فریزر و در دمای 40°C - نگاهداری شد. بلورهای نارنجی به دست آمده را صاف کرده دوباره در محلول قرار دادیم و این عمل سه بار دیگر تکرار شد تا تک بلورهای مناسب جهت بررسی با پراش پرتو ایکس به دست آمد (بازده ۵۸%) نتایج طیف سنجی فروسرخ به قرار زیرند:

IR(Nujol mull,KBr,cm⁻¹):

[Nujol: ۳۰۰۰ - ۲۸۶۵(vs), ۱۴۵۵(s) , ۱۳۷۵(s) ، ۱۳۴۵(w,sh)].
 ۱۵۸۷(m) , ۱۴۷۵(s) , ۱۳۱۰(s) , ۱۲۸۰(vw) , ۱۲۱۰(m) , ۱۱۶۲(m) , ۱۰۹۵(vw),
 ۱۰۷۰(w) , ۱۰۱۸(vw), ۸۹۰(w) , ۸۲۸(vw) , ۸۱۳(vw) , ۷۵۲(s) , ۷۴۸(s) ,
 ۷۱۵(vw) , ۶۹۰(m) , ۶۷۷(s) , ۶۵۸(w) , ۵۹۰(w) , ۵۱۵(m) , ۴۴۵(w) , ۴۲۵(w).

ب) تعیین ساختار مولکولی

اندازه گیری کلیه شدتها با به کار بردن پراش سنج Rigaku AFC6S و تابش MoK α انجام گرفت. ساختار این کمپلکس با استفاده از $\lambda = 710.69\text{ \AA}$ انجام گرفت. ساختار این کمپلکس با استفاده از TEXSAN and NRCVAX Packages on a Digital VAX Station مربعات تعیین و تصحیح، و ساختار مولکولی به وسیله تابع پاترسون تعیین شد. در این بررسی روش اندازه گیری ω - 2θ scan به کار گرفته شد ($2\theta < 39.5^{\circ}$). برای عمل جذب تصحیحی انجام نگرفت و ضرایب پخش از منابع متداول گرفته شده است. جدول ۱ داده های بلوری کمپلکس $[\text{Cu}(\text{DPT})_2]$ را نشان می دهد. پارامترهای دقیق X, Y, Z همراه با B(eq) برای اتمهای غیرهیدروژن در جدول ۲ نشان داده شده اند. پارامترهای گرمایی اتمهای غیرهیدروژن نیز در دست اند.

نتایج و بحث

ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{DPT})_2]$ در شکل ۱ نشان داده شده است. این کمپلکس به صورت دیمر است که یونهای منفی ۳، ۳- دی فنیل تری آزن از طریق نیتروژن به اتمهای مس همارا شده‌اند، و در نتیجه دو حلقه هشت عضوی به وجود می‌آورند. عدد همارابی اتمهای مس دو و زاویه N-Cu-N تقریباً خطی (برابر 172°) است. منظره فضایی انباشتگی کمپلکسها در یاخته یکه را در شکل ۲ مشاهده می‌کنید. بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل (مونوکلینیک) و گروه فضایی $C2/c$ متبلور می‌شوند. مقدارهای نهایی R و

برای 205° بازتاب برابر R_w

$$R = \sum | |F_O| - |F_C| | / \sum |F_O| = 0.54$$

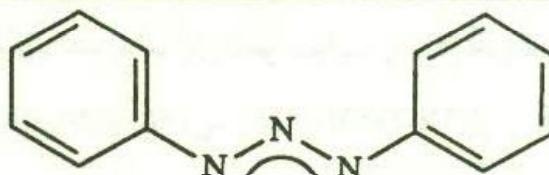
$$R_w = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / \sum w F_O^2]^{1/2} = 0.64$$

به دست آمده است. فاصله Cu-Cu در این کمپلکس برابر 2.447\AA است که به طور بارزی از فاصله Cu-Cu در مس فلزی که 2.56\AA است کوتاه‌تر است [۱۷]. مسئله‌ای که در اینجا مطرح است این است که آیا پیوند فلز - فلز در این کمپلکس وجود دارد یا خیر. با توجه به این که آرایش الکترونی $\text{Cu}(\text{I})\text{Ar}\text{d}^{10}$ برابر است، هیچ امکانی برای تشکیل پیوند فلز - فلز وجود نخواهد داشت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت وجود لیگاندهای کی لیت آنیونی سه مرکزی، بر هم کتش Cu-Cu را در چنین کمپلکس‌هایی ممکن می‌سازند. افزون براین، محاسبات اوربیتال مولکولی نشان می‌دهد که احتمال پیوندهای فلز - فلز در چنین شرایطی قابل چشم پوشی است [۱۸ و ۱۹]. بنابراین، شکل هندسی این نوع لیگاندها موجب چنین پدیده‌ای می‌شود.



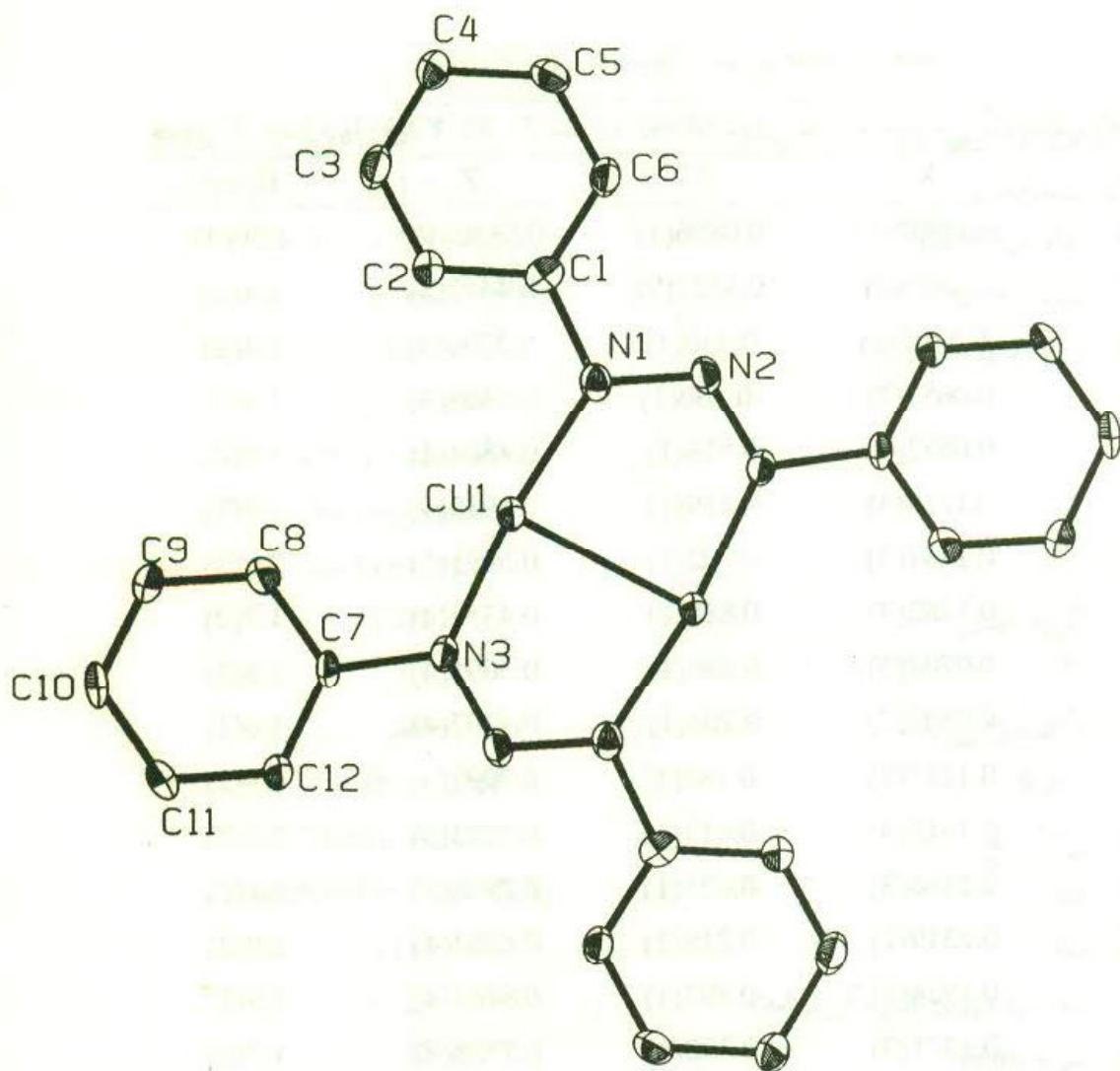
جدول ۱ داده‌های بلوری کمپلکس $[Cu(DPT)]_2$

$C_{14}H_{10}Cu_2N_4$	فرمول تجربی
۵۱۹ ار	وزن فرمولی
۱۵ ار $\times ۰\text{۰}\times ۰\text{۰}\times ۰\text{۰}$	ابعاد بلور (mm)
تک میل	سیستم بلوری
$a=۲۶۱۸۴(۱۲)\text{\AA}$	پارامترهای شبکه
$b=۵۵۶۴(۲)\text{\AA}$	
$c=۱۵۷۹۵(۵)\text{\AA}$	
$\beta=۱۱۶.۵۱(۳)^\circ$	
$V=۲۰۴۶(۲)\text{\AA}^3$	
C2/c	گروه فضایی
۴	Z
۰.۸۴۳	$D_{\text{calc}}(\text{g/cm}^3)$
۰.۵۴۰۰ ر.۶۴	R, R_w
Rigaku AFC6S	پراش سنج
MoK α ($\lambda=۰.۷۱۰۹۹\text{\AA}$)	تابش
-۱۶۰°C	دما
۲۰۵۰	تعداد بازتابهای اندازه گیری شده
$\omega-2\theta$	Scan نمونه
$30 < 2\theta < 39.5$	مقدار 2θ (درجه)
hkl: $h+k \neq 2n$	خاموشیهای سیستماتیک
hol: $l \neq 2n$	

 $* DPT =$ 

جدول ۲ پارامترهای دقیق $[Cu(DPT)J_2]$ همراه با $B(eq)$ اتمهای غیر هیدروژن برای کمپلکس

atom	X	Y	Z	B(eq)
Cu(1)	0.04807(3)	0.0856(1)	0.53804(5)	1.50(3)
N(1)	0.0205(2)	0.3227(9)	0.4412(3)	1.4(2)
N(2)	-0.0305(2)	0.330(1)	0.3706(3)	1.4(2)
N(3)	0.0657(2)	-0.160(1)	0.6308(3)	1.4(2)
C(1)	0.0552(3)	0.518(1)	0.4364(4)	1.5(2)
C(2)	0.1128(3)	0.519(1)	0.5019(4)	1.7(2)
C(3)	0.1481(3)	0.702(1)	0.5015(5)	2.0(3)
C(4)	0.1282(3)	0.888(1)	0.4357(4)	1.7(2)
C(5)	0.0704(3)	0.886(1)	0.3695(4)	1.8(2)
C(6)	0.0343(2)	0.704(1)	0.3707(4)	1.6(2)
C(7)	0.1215(2)	-0.188(1)	0.7092(4)	1.3(2)
C(8)	0.1615(3)	-0.013(1)	0.7203(5)	2.0(2)
C(9)	0.2166(3)	-0.025(1)	0.7938(5)	2.1(2)
C(10)	0.2319(2)	-0.218(1)	0.8562(4)	2.0(2)
C(11)	0.1924(3)	-0.393(1)	0.8461(4)	1.9(2)
C(12)	0.1371(3)	-0.380(1)	0.7728(4)	1.7(2)

شکل ۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{DPT})]_2$ طول پیوندی (\AA) و زوایای پیوندی (درجه) مهم:

$$\text{Cu}(1) - \text{Cu}(1') = 2.447(2)$$

$$\text{Cu}(1) - \text{N}(1) = 1.895(5)$$

$$\text{Cu}(1) - \text{N}(3) = 1.899(5)$$

$$\text{N}(1) - \text{N}(2) = 1.302(7)$$

$$\text{N}(2) - \text{N}(3) = 1.313(7)$$

$$\text{N}(1) - \text{C}(1) = 1.440(8)$$

$$\text{N}(3) - \text{C}(7) = 1.438(7)$$

$$\text{Cu}(1') - \text{Cu}(1) - \text{N}(1) = 86.5(2)$$

$$\text{Cu}(1') - \text{Cu}(1) - \text{N}(3) = 86.5(2)$$

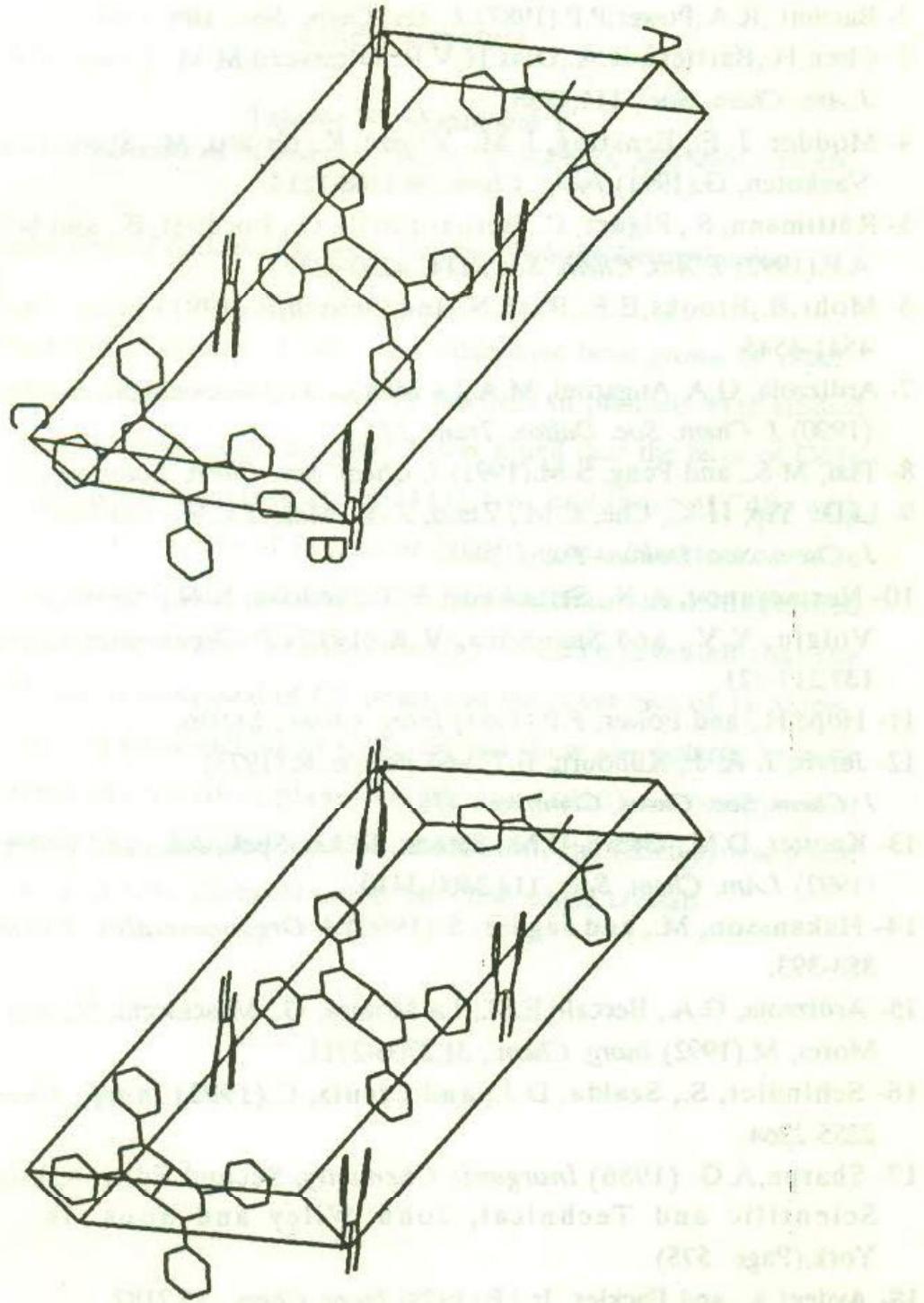
$$\text{Cu}(1) - \text{N}(1) - \text{N}(2) = 125.7(4)$$

$$\text{Cu}(1) - \text{N}(3) - \text{N}(2) = 125.3(4)$$

$$\text{N}(1) - \text{N}(2) - \text{N}(3) = 115.9(5)$$

$$\text{N}(1) - \text{Cu}(1) - \text{N}(3) = 172.7(2)$$

شکل ۲ منظره سه بعدی (فضایی) اباستگی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{DPT})_2]$ در رابطه بک.



مراجع

- 1- Power,P.P.,Ruhlandt - Senge,K.,and Shoner, S.C.(1991) *Inorg. Chem.*, **30**, 5013-5015.
- 2- Bartlett ,R.A.,Power,P.P.(1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7563.
- 3- Chen,H.,Bartlett, R.A.,Dias,H.V.R.,Olmstead,M.M., Power, P.P.(1989) *J. Am. Chem. Soc.*, **111**,4338.
- 4- Modder, J. F., Ernsting, J. M., Vrieze, K., de Wit, M., Stam, C. H., and Vankoten, G.(1991) *Inorg. Chem.*,**30**,1208-1214.
- 5- Rüttimann, S., Piguet, C., Bernardinelli, G., Bocquet, B., and Williams, A.F.(1992) *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4230-4237.
- 6- Mohr,B.,Brooks,E.E.,Rath,N.,and Deutch,E.(1991) *Inorg. Chem.*, **30**, 4541-4545.
- 7- Ardizzoia, G.A.,Angaroni, M.A.,La Monica, G.,Masciochi N., and Moret,M. (1990) *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*,227.
- 8- Tsai, M-S., and Peng, S-M.(1991) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,514.
- 9- Li,D., Yip, H-K., Che, C-M., Zhou, Z-Y., Mak, T.C.W., and Liu,S-T.(1992) *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*,2445.
- 10- Nesmeyanov, A.N., Struchkov, Y.T., Sedova, N.N., Andrianov, V.G., Volgin, Y.V., and Sazonova, V.A.(1977) *J. Organometallic.Chem.*, **137**,217-221.
- 11- Hope,H., and Power, P.P.(1984) *Inorg. Chem.*, **23**,936.
- 12- Jarvis, J. A. J., Kilbourn, B.T. and Pearce, R.(1973).
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 475.
- 13- Knotter, D.M., Grove, D.M., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., and Koten, G.V., (1992) *J.Am. Chem. Soc.*, **114**,3400-3410.
- 14- Hakansson, M., and Jagner, S.(1990) *J. Organometallic. Chem.*, **397**, 383-393.
- 15- Ardizzoia, G.A., Beccalli,E.M., La Monica, G., Masciocchi, N., and Moret, M.(1992) *Inorg. Chem.*, **31**,2706-2711.
- 16- Schindler, S., Szalda, D.J., and Creutz, C.(1992) *Inorg . Chem.*, **31**, 2255-2264.
- 17- Sharpe,A.G. (1986) *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Longman Scientific and Technical, John Wiley and Sons. Inc. New-York,(Page 575).
- 18- Avdeef,A., and Fackler, Jr.J.P.(1978) *Inorg. Chem.*, **17**,2182.
- 19- Mehrotra, P.K.,and Hoffmann, R.(1978) *Inorg. Chem.*, **17**,2187.