

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

تهیه و مطالعه ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(DPT)]_2$
با پرتو X

(HDPT = ۱، ۳ - دی فنیل تری آزن)

حسین آقابزرگ* - سندروگمباروتا**

* بخش شیمی دانشگاه تربیت معلم تهران - ایران

** بخش شیمی دانشگاه اوتاوا - کانادا

چکیده: ۱، ۳ - دی فنیل تری آزن، HDPT، با NaH در تتراهِیدروفوران (THF) تشکیل نمک سدیم، NaDPT، می دهد. از اثر این نمک با $[Cu(TMEDA)_2][CuCl_2]$ در THF کمپلکس نارنجی رنگ دیمرس (I)، $[Cu(DPT)]_2$ تشکیل می شود. 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 یک متبلور می شود. پارامترهای یاخته یک عبارتند از:

$$a = 26.184(12) \text{ \AA}, b = 5.564(2) \text{ \AA}, c = 15.695(5) \text{ \AA}, \beta = 116.51(3)^\circ$$

$$V = 2046(2) \text{ \AA}^3 \text{ و } D_{calc} = 0.843 \text{ gcm}^{-3} \text{ مقدار R برای } 2050 \text{ بازتاب برابر}$$

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

$2.447(2) \text{ \AA}$ است که نمایانگر برهم کنش قوی بین اتمهای مس است.

واژه های کلیدی: تهیه، کمپلکس مس (I)، ۱، ۳ - دی فنیل تری آزن، ساختار مولکولی، برهم کنش Cu-Cu

مقدمه

شیمی همارایی (کوئوردیناسیون) مس (I) در سالهای اخیر به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است و هم ارزی مولکولی (استوکیومتری) چندگانه برای این کمپلکسها مشاهده شده است. شیمی فضایی مس (I) تابع آثار فضایی و الکترونی لیگاند است. به کارگیری لیگاندهای حجیم معمولاً باعث تشکیل کمپلکسهایی با عدد همارایی پایین یعنی دو می شوند [۱-۴]. لیگاندهای کی لیت، آنیونی سه مرکزی، نقش بسیار برجسته ای در تشکیل کمپلکسهای مس (I) دایمر، تریمر و تترامر با فاصله های کوتاه Cu-Cu دارند [۵-۱۶]. در این پروژه تحقیقاتی، کمپلکس مس (I) دایمر $[\text{Cu}(\text{DPT})]_2$ از اثر نمک سدیم ۱، ۳ - دی فنیل تری آزن بر کمپلکس $[\text{Cu}(\text{TMEDA})][\text{CuCl}_2]$ 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 گرفته اند. طیف فرو سرخ Nujol به وسیله دستگاه پیرین-المر ۳۹۳ گرفته شده است.

الف) تهیه کمپلکس

به ۱۰۰ ml محلول THF که حاوی ۱، ۳ - دی فنیل تری آزن است (۲۰۰ g، ۱۴ mmol) در حال بهم زدن مقدار زیادی سدیم هیدرید (حدود چهار برابر مقدار لازم) به آهستگی به آن افزوده و سپس مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه به آرامی گرما داده شد. 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 $[\text{Cu}(\text{TMEDA})][\text{CuCl}_2]$ (۲۱۸ g، ۵۰۷ 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 - نگهداری 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: $3000-2865(\text{vs})$, $1455(\text{s})$, $1375(\text{s})$, $1345(\text{w,sh})$].

$1587(\text{m})$, $1475(\text{s})$, $1310(\text{s})$, $1280(\text{vw})$, $1210(\text{m})$, $1162(\text{m})$, $1095(\text{vw})$,
 $1070(\text{w})$, $1018(\text{vw})$, $890(\text{w})$, $828(\text{vw})$, $813(\text{vw})$, $752(\text{s})$, $748(\text{s})$,
 $715(\text{vw})$, $690(\text{m})$, $677(\text{s})$, $658(\text{w})$, $590(\text{w})$, $515(\text{m})$, $445(\text{w})$, $425(\text{w})$.

ب) تعیین ساختار مولکولی

اندازه گیری کلیه شدتها با به کار بردن پراش سنج Rigaku AFC6S و تابش $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) انجام گرفت. ساختار این کمپلکس با استفاده از TEXSAN and NRCVAX Packages on a Digital VAX Station و روشهای حداقل 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 ($30^{\circ} < 2\theta < 39.5^{\circ}$). 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 $[Cu(DPT)]_2$ در شکل ۱ نشان داده شده است. این کمپلکس به صورت دایمر است که یونهای منفی ۱، ۳- دی فنیل تری آزن از طریق نیتروژن به اتمهای مس همار شده‌اند، و در نتیجه دو حلقه هشت عضوی به وجود می‌آورند. عدد همارایی اتمهای مس دو و زاویه N-Cu-N تقریباً خطی (برابر $172.7(2)^\circ$) است. منظره فضایی انباشتگی کمپلکسها در یاخته یک را در شکل ۲ مشاهده می‌کنید. بلورهای این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل (مونوکلینیک) و گروه فضایی C2/c تبلور می‌شوند. مقدارهای نهایی R و R_w برای 2θ بازتاب برابر

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.054$$

$$R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.064$$

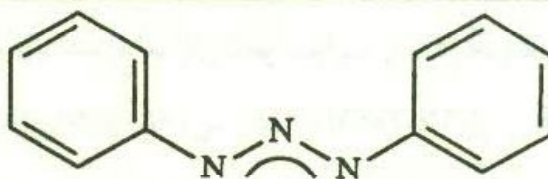
به دست آمده است. فاصله Cu-Cu در این کمپلکس برابر $2.447(2) \text{ \AA}$ است که به طور بارزی از فاصله Cu-Cu در مس فلزی که $2.56 \text{ \AA}$ است کوتاهتر است [۱۷]. مسئله‌ای که در اینجا مطرح است این است که آیا پیوند فلز - فلز در این کمپلکس وجود دارد یا خیر. با توجه به این که آرایش الکترونی Cu(I) برابر $[Ar]d^{10}$ است، هیچ امکانی برای تشکیل پیوند فلز - فلز وجود نخواهد داشت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت وجود لیگاندهای کی لیت آنیونی سه مرکزی، بر هم کنش 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 $[Cu(DPT)]_2$ *

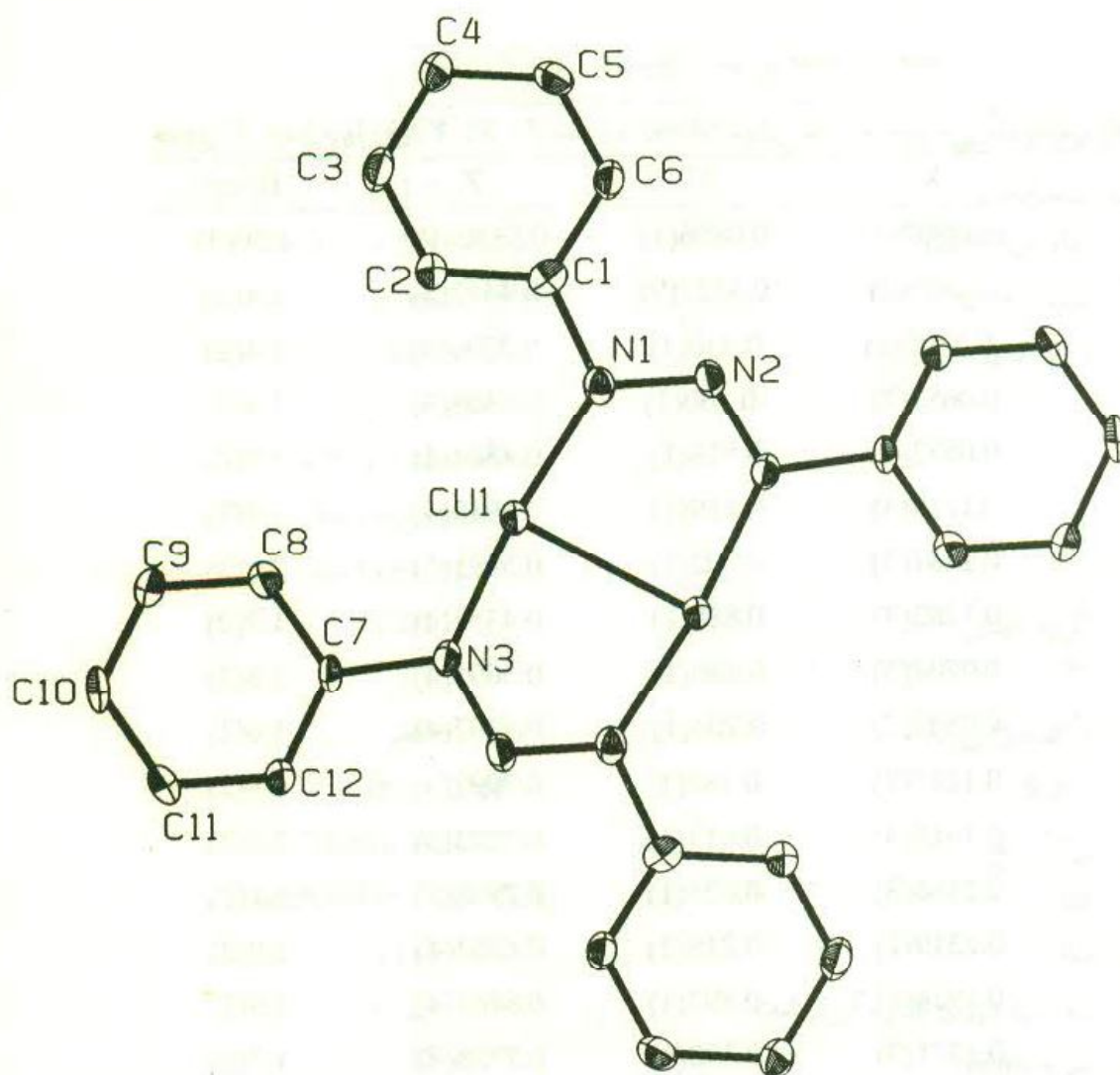
$C_{12}H_{10}CuN_2$	فرمول تجربی
۵۱۹٫۱	وزن فرمولی
$۰٫۵۰ \times ۰٫۳۰ \times ۰٫۱۵$	ابعاد بلور (mm)
تک میل	سیستم بلوری
$a = ۲۶٫۱۸۴(۱۲) \text{ \AA}$	پارامترهای شبکه
$b = ۵٫۵۶۴(۲) \text{ \AA}$	
$c = ۱۵٫۶۹۵(۵) \text{ \AA}$	
$\beta = ۱۱۶٫۵۱(۳)^\circ$	
$V = ۲۰۴۶(۲) \text{ \AA}^3$	
C2/c	گروه فضایی
۴	Z
۰٫۸۴۳	$D_{calc} (g/cm^3)$
$۰٫۰۵۴, ۰٫۰۶۴$	R, R_w
Rigaku AFC6S	پراش سنج
$MoK\alpha (\lambda = ۰٫۷۱۰۶۹ \text{ \AA})$	تابش
$-۱۶^\circ C$	دما
۲۰۵۰	تعداد بازتابهای اندازه‌گیری شده
ω -2 θ	نمونه Scan
$30 < 2\theta < 39.5$	مقدار 2 θ (درجه)
hkl: $h + k \neq 2n$	خاموشیهای سیستماتیک
hol: $l \neq 2n$	

* DPT =



جدول ۲ پارامترهای دقیق X , Y , Z همراه با $B(eq)$ اتمهای غیر هیدروژن برای کمپلکس $[Cu(DPT)]_2$

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 $[Cu(DPT)]_2$

طول پیوندی (Å) و زوایای پیوندی (درجه) مهم:

$$Cu(1) - Cu(1') = 2.447(2)$$

$$Cu(1) - N(1) = 1.895(5)$$

$$Cu(1) - N(3) = 1.899(5)$$

$$N(1) - N(2) = 1.302(7)$$

$$N(2) - N(3) = 1.313(7)$$

$$N(1) - C(1) = 1.440(8)$$

$$N(3) - C(7) = 1.438(7)$$

$$Cu(1') - Cu(1) - N(1) = 86.5(2)$$

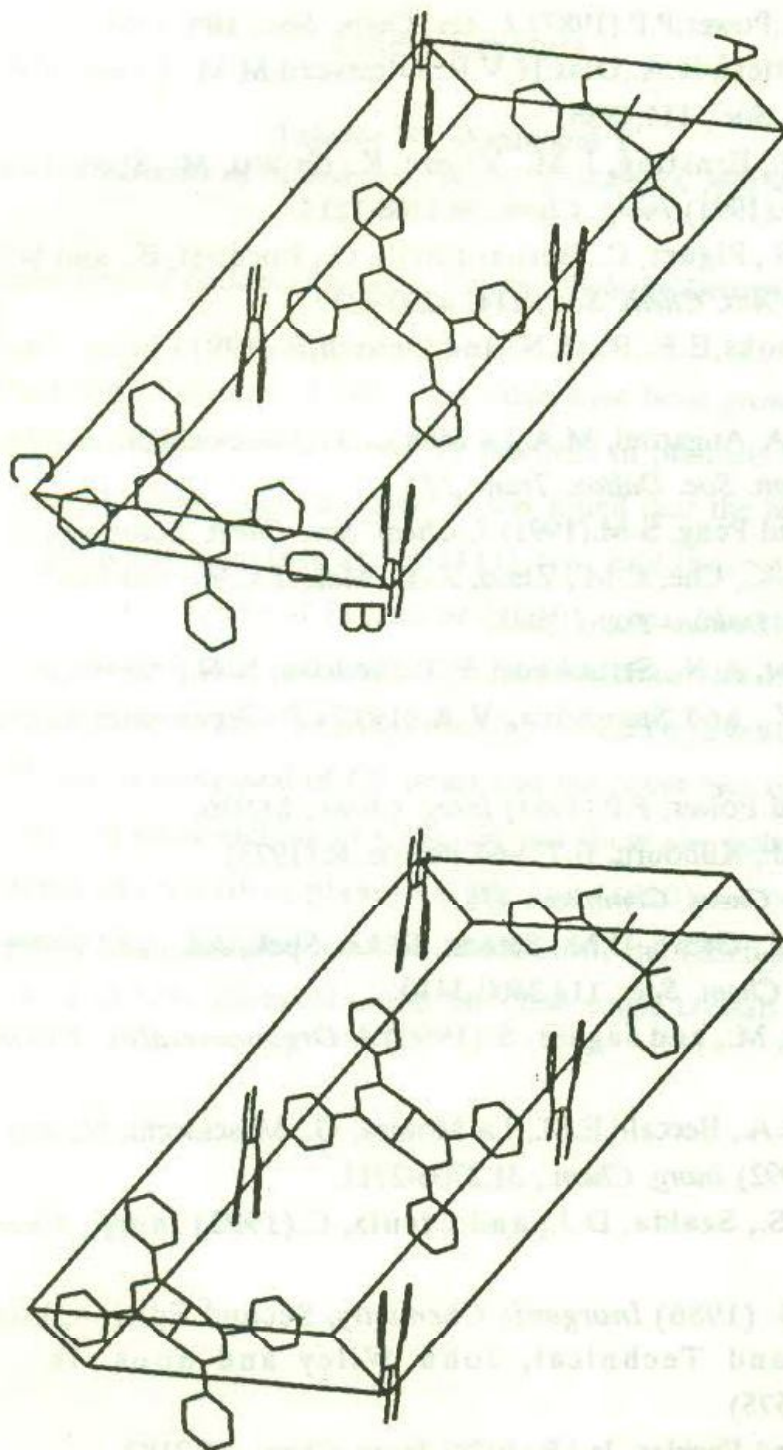
$$Cu(1') - Cu(1) - N(3) = 86.5(2)$$

$$Cu(1) - N(1) - N(2) = 125.7(4)$$

$$Cu(1) - N(3) - N(2) = 125.3(4)$$

$$N(1) - N(2) - N(3) = 115.9(5)$$

$$N(1) - Cu(1) - N(3) = 172.7(2)$$



شکل ۲ منظره سه بعدی انباشتی کمپلکس $[Cu(DPT)]_2$ در یاخته یک.

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.