

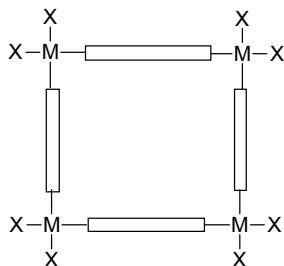
С. З. Вацадзе, Н. В. Зык, А. В. Чураков^а, Л. Г. Кузьмина^а

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСОВ
3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВ КАК ОСНОВА
ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МЕТАЛЛАЦИКЛИЧЕСКИХ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ***

Изучена молекулярная и кристаллическая структура комплекса бромид меди(II) с 1,5-дифенил-3,7-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ом. Показано, что геометрия комплексов биспидинов с галогенидами меди определяется заместителем у атома азота.

Ключевые слова: 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны, комплексы меди, супрамолекулярные ансамбли.

В последние годы проявился значительный интерес к конструированию супрамолекулярных металлациклических многоугольников и полиэдров [2, 3].



Возможность самосборки дискретных металлациклических структур определяется спецификой координационного полиэдра металла-комплексообразователя и геометрией направления донорных электронных пар лиганда (лигандов). При использовании свободных ионов металлов и линейных и/или "угловых" лигандов преимущественно образуются бесконечные полимерные комплексы [4]. Для получения дискретных структур часть координационных вакансий металла необходимо занять дополнительными сильно связанными лигандами. Например, при использовании комплекса палладия(II) с 1,3-бис(дифенилфосфино)пропаном в реакции с 4,4'-бипиридилем образуется квадратный тетрамер [2].

Нас заинтересовала возможность применения хелатирующих бидентатных лигандов на основе 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) в качестве новых реагентов в создании супрамолекулярных металлациклов.

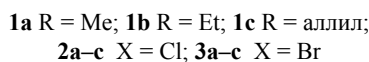
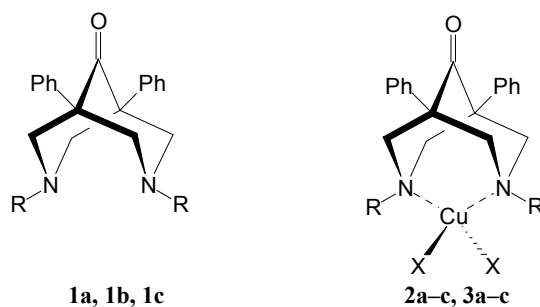
* Часть 4 серии "Комплексообразующие свойства 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов." Часть 3 см. [1].

Посвящается проф. Н. С. Зефинову в связи с его 65-летним юбилеем.

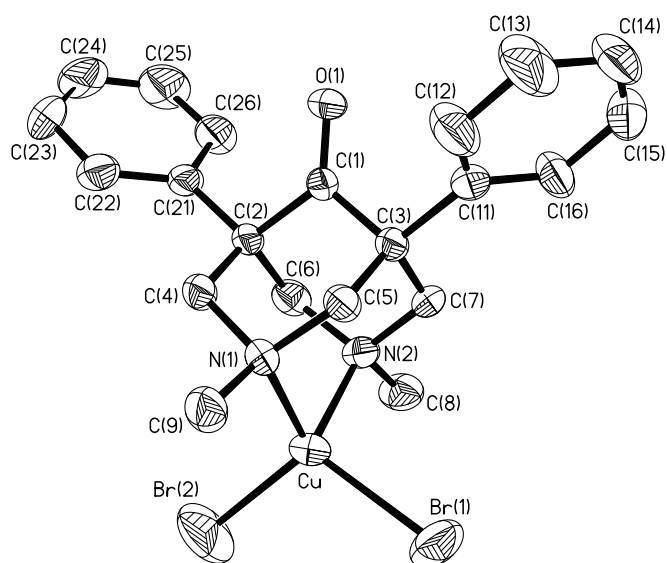
Основные координационные особенности биспидинов, позволяющие использовать их в указанном аспекте, следующие [1, 5, 6]: 1) закрепление конформации двойного кресла при комплексообразовании приводит к устойчивой 2-металла-1,3-диазаадамантановой структуре с жестко фиксированными расстоянием между атомами азота и практически постоянным валентным углом N-металл-N; 2) в случае образования комплекса состава 1:1 у атома металла остаются координационные вакансии, которые могут быть использованы для создания донорно-акцепторных связей с линейным лигандом-связкой.

Актуальным в этой связи является вопрос о направлении указанных координационных связей и о факторах, управляющих геометрией комплексов, для идеальной тетраэдрической координации (угол между линейными лигандами 109 °С) можно ожидать образования пентамерных структур, для плоско-квадратной, как и в случае Pd и Pt [3], высока вероятность получения квадратных тетрамеров. При искажении координационного полиэдра металла возможна реализация целого спектра углов между лигандами-связками и, следовательно, получение металло-комплексов различной структуры.

Как было показано [1, 5, 6], лиганды **1a-c** образуют комплексы с хлоридом и бромидом меди(II) состава 1:1. Установлено, что увеличение объема заместителя при атоме азота в хлоридных комплексах приводит к существенному искажению тетраэдрической координации атома меди, а именно, уменьшению угла между плоскостями N—Cu—N и Cl—Cu—Cl и уменьшению валентного угла Cl—Cu—Cl [1]. Полученные структурные данные для комплексов хлорида **2b** и бромида **3b** меди с лигандом **1b** свидетельствуют о весьма близких геометрических характеристиках обоих комплексов, что позволило предположить для биспидиновых лигандов независимость структуры комплекса от природы галогена.



Для подтверждения этого предположения нами была исследована кристаллическая структура соединения **3a** (рисунок). Оказалось, что соединение **3a** изоструктурно исследованному комплексу 3,7-диметил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлоридом меди (**2a**) [5]. Длины связей (за исключением связей Cu—галоген) и валентные углы в последнем соединении в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с таковыми для комплекса **3a**. Длины связей и валентные углы для соединения **3a** приведены в табл. 1 и 2. Молекула комплекса в кристалле обладает приблизительной C_2 -симметрией, координационный



Молекулярная структура комплекса **3a**

Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структуры соединения **3a**

Брутто-формула	$C_{21}H_{24}Br_2Cu_1N_2O_1$
Молекулярная масса	543.78
Размер кристалла, мм	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$
Цвет, габитус	Бурые параллелепипеды
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a , Å	7.940(2)
b , Å	20.803(4)
c , Å	13.127(3)
β , град.	99.08(3)
V , Å ³	2141.1(8)
Z	4
Вычисленная плотность, г/см ³	1.687
$F(000)$	1084
μ (MoK α), мм ⁻¹	4.765
Тип / ширина сканирования, град.	$\omega / 1.0 + 0.35 \tan(\theta)$
Область сканирования по θ , град.	2.51 — 25.00
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 10$ $-22 \leq k \leq 29$ $-12 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	5424
Независимых отражений	3358 ($R_{int} = 0.0653$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2062
Переменных уточнения	247
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0602$, $wR_2 = 0.1471$
по всем отражениям	$R_1 = 0.1211$, $wR_2 = 0.1710$
Весовая схема, w^{-1}	$\sigma^2(F_o^2) + (0.1029 \cdot P)^2$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Добротность по F^2	1.027
Коэффициент экстинкции	0.0025(7)
Остаточная электронная плотность, min/max, e/Å ³	-0.775 / 1.405 (около атома Br)

Длины связей (d) в соединении **3a**

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Cu—N ₍₂₎	1.975(6)	C ₍₃₎ —C ₍₇₎	1.514(9)
Cu—N ₍₁₎	1.992(5)	C ₍₃₎ —C ₍₅₎	1.539(9)
Cu—Br ₍₂₎	2.311(1)	C ₍₃₎ —C ₍₁₁₎	1.563(9)
Cu—Br ₍₁₎	2.395(1)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎	1.35(1)
O ₍₁₎ —C ₍₁₎	1.199(8)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₆₎	1.38(1)
N ₍₁₎ —C ₍₉₎	1.479(9)	C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	1.38(1)
N ₍₁₎ —C ₍₄₎	1.486(8)	C ₍₁₃₎ —C ₍₁₄₎	1.36(1)
N ₍₁₎ —C ₍₅₎	1.494(8)	C ₍₁₄₎ —C ₍₁₅₎	1.32(1)
N ₍₂₎ —C ₍₈₎	1.475(9)	C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	1.40(1)
N ₍₂₎ —C ₍₆₎	1.477(9)	C ₍₂₁₎ —C ₍₂₂₎	1.38(1)
N ₍₂₎ —C ₍₇₎	1.488(8)	C ₍₂₁₎ —C ₍₂₆₎	1.39(1)
C ₍₁₎ —C ₍₃₎	1.516(9)	C ₍₂₂₎ —C ₍₂₃₎	1.41(1)
C ₍₁₎ —C ₍₂₎	1.548(9)	C ₍₂₃₎ —C ₍₂₄₎	1.35(1)
C ₍₂₎ —C ₍₂₁₎	1.530(9)	C ₍₂₄₎ —C ₍₂₅₎	1.37(1)
C ₍₂₎ —C ₍₆₎	1.53(1)	C ₍₂₅₎ —C ₍₂₆₎	1.39(1)
C ₍₂₎ —C ₍₄₎	1.53(1)		

полиэдр центрального атома меди представляет собой искаженный тетраэдр (углы лиганд—Cu—лиганд в пределах 88.4–118.7°). Очевидно, что малое значение угла N—Cu—N (88.4°) связано со стерическими требованиями бициклического лиганда. Биспидоновый фрагмент в соединении **3a** принимает конформацию двойного кресла, в отличие от найденной для свободного лиганда **1a** конформации кресло—ванна [7].

В процессе поиска структур комплексов меди(II) с координационным числом 4 типа CuBr₂L₂ (где L — лиганд, координированный по металлу атомом азота) по Кембриджскому банку структурных данных (КБСД [8]) всего было найдено 22 структуры, в девяти из которых атом меди имеет плоскоквадратное координационное окружение с *транс*-расположением атомов Br, в трех структурах — плоскоквадратное с *цис*-расположением атомов Br, в десяти — очень сильно искаженное тетраэдрическое (максимальное значение угла лиганд—Cu—лиганд в пределах 133.8–173.2°). Следовательно, соединение **3a** является первым примером тетраэдрического комплекса бромиды меди(II) с азотсодержащими лигандами. Связь Cu—Br₍₂₎ — 2.311(1) Å является наиболее короткой для комплексов данного типа (2.337–2.494 Å, по данным КБСД). Обращает на себя внимание большое различие в длинах связей Cu—Br — 0.085(1) Å, которое не может быть объяснено какими-либо стерическими причинами, так как никаких коротких внутри- или межмолекулярных контактов в структуре **3a** не обнаружено.

Таким образом, данным исследованием подтверждено, что геометрия координационного окружения металла в комплексах биспидинов **1** с галогенидами меди определяется природой заместителя R. Если R = Me, то комплекс имеет слабо искаженную тетраэдрическую координацию, при этом угол лиганд—Cu—лиганд составляет 110–110.9°. Удлинение алкилрадикала при атоме азота в биспидинах приводит к росту искажения геометрии комплекса, угол лиганд—Cu—лиганд составляет 104.1–104.4°.

Валентные углы (ω) в соединении **3a**

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
N ₍₂₎ —Cu—N ₍₁₎	88.4(2)	C ₍₇₎ —C ₍₃₎ —C ₍₁₎	106.3(5)
N ₍₂₎ —Cu—Br ₍₂₎	118.7(2)	C ₍₇₎ —C ₍₃₎ —C ₍₅₎	112.4(5)
N ₍₁₎ —Cu—Br ₍₂₎	115.5(2)	C ₍₁₎ —C ₍₃₎ —C ₍₅₎	108.1(5)
N ₍₂₎ —Cu—Br ₍₁₎	105.8(2)	C ₍₇₎ —C ₍₃₎ —C ₍₁₁₎	111.9(5)
N ₍₁₎ —Cu—Br ₍₁₎	116.9(2)	C ₍₁₎ —C ₍₃₎ —C ₍₁₁₎	109.1(5)
Br ₍₂₎ —Cu—Br ₍₁₎	110.07(6)	C ₍₅₎ —C ₍₃₎ —C ₍₁₁₎	108.9(5)
C ₍₉₎ —N ₍₁₎ —C ₍₄₎	108.4(5)	N ₍₁₎ —C ₍₄₎ —C ₍₂₎	113.3(5)
C ₍₉₎ —N ₍₁₎ —C ₍₅₎	109.8(6)	N ₍₁₎ —C ₍₅₎ —C ₍₃₎	113.2(5)
C ₍₄₎ —N ₍₁₎ —C ₍₅₎	109.1(5)	N ₍₂₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₎	113.9(5)
C ₍₉₎ —N ₍₁₎ —Cu	106.8(4)	N ₍₂₎ —C ₍₇₎ —C ₍₃₎	113.9(5)
C ₍₄₎ —N ₍₁₎ —Cu	112.5(4)	C ₍₁₂₎ —C ₍₁₁₎ —C ₍₁₆₎	118.6(7)
C ₍₅₎ —N ₍₁₎ —Cu	110.2(4)	C ₍₁₂₎ —C ₍₁₁₎ —C ₍₃₎	120.1(7)
C ₍₈₎ —N ₍₂₎ —C ₍₆₎	109.4(6)	C ₍₁₆₎ —C ₍₁₁₎ —C ₍₃₎	121.2(7)
C ₍₈₎ —N ₍₂₎ —C ₍₇₎	108.9(5)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	120.9(8)
C ₍₆₎ —N ₍₂₎ —C ₍₇₎	111.5(5)	C ₍₁₄₎ —C ₍₁₃₎ —C ₍₁₂₎	120.7(9)
C ₍₈₎ —N ₍₂₎ —Cu	106.7(4)	C ₍₁₅₎ —C ₍₁₄₎ —C ₍₁₃₎	119.0(8)
C ₍₆₎ —N ₍₂₎ —Cu	108.7(4)	C ₍₁₄₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	121.6(8)
C ₍₇₎ —N ₍₂₎ —Cu	111.4(4)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₆₎ —C ₍₁₅₎	119.1(8)
O ₍₁₎ —C ₍₁₎ —C ₍₃₎	124.9(6)	C ₍₂₂₎ —C ₍₂₁₎ —C ₍₂₆₎	118.0(7)
O ₍₁₎ —C ₍₁₎ —C ₍₂₎	123.9(6)	C ₍₂₂₎ —C ₍₂₁₎ —C ₍₂₎	122.4(7)
C ₍₃₎ —C ₍₁₎ —C ₍₂₎	111.1(5)	C ₍₂₆₎ —C ₍₂₁₎ —C ₍₂₎	119.6(7)
C ₍₂₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₆₎	109.4(6)	C ₍₂₁₎ —C ₍₂₂₎ —C ₍₂₃₎	120.4(8)
C ₍₂₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₄₎	111.3(6)	C ₍₂₄₎ —C ₍₂₃₎ —C ₍₂₂₎	119.9(8)
C ₍₆₎ —C ₍₂₎ —C ₍₄₎	112.6(5)	C ₍₂₃₎ —C ₍₂₄₎ —C ₍₂₅₎	120.9(8)
C ₍₂₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₁₎	110.3(5)	C ₍₂₄₎ —C ₍₂₅₎ —C ₍₂₆₎	119.4(9)
C ₍₆₎ —C ₍₂₎ —C ₍₁₎	107.2(5)	C ₍₂₁₎ —C ₍₂₆₎ —C ₍₂₅₎	121.3(8)
C ₍₄₎ —C ₍₂₎ —C ₍₁₎	105.9(6)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексное соединение **3a** синтезировано по методике, описанной в работе [1]. Кристаллы для РСА выращены из хлороформа. Рентгеноструктурное исследование соединения **3a** выполнено на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 при комнатной температуре с использованием MoK α излучения ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом (SHELX-86 [9]). Все неводородные атомы уточнены в полноматричном анизотропном МНК по F^2 (SHELXL-93 [10]); водородные атомы помещены в рассчитанные позиции и уточнены по схеме “наездника”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 98-03-33142а и 99-03-33094а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. З. Вацадзе, В. К. Бельский, С. Е. Сосонюк, Н. В. Зык, Н. С. Зефирова, *XTC*, 356 (1997).
2. P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6273 (1995).
3. P. J. Stang, В. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 502 (1997).
4. A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schroeder, *Chem. Commun.*, 1675 (1997).
5. О. И. Левина, К. А. Потехин, Е. Н. Куркутова, Ю. Т. Стручков, О. Н. Зефирова, В. А. Палюлин, Н. С. Зефирова, *ДАН*, **289**, 876 (1986).
6. С. З. Вацадзе, С. Е. Сосонюк, Н. В. Зык, К. А. Потехин, О. И. Левина, Ю. Т. Стручков, Н. С. Зефирова, *XTC*, 770 (1996).
7. O. I. Levina, K. A. Potekhin, V. G. Rau, Yu. T. Struchkov, V. A. Palyulin, N. S. Zefirov, *Cryst. Struct. Commun.*, **11**, 1073 (1982).
8. F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 1 (1993).
9. G. M. Sheldrick, *Acta crystallogr.*, **A46**, 467 (1990).
10. G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, 1993.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: szv@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 22.06.2000

^aИнститут общей и неорганической
химии РАН им. Н. С. Курнакова,
Москва 117907, Россия