

УДК 548.736: 546.571: 546.183

СИНТЕЗ ЗМІШАНОВАЛЕНТНОГО БРОМОКУПРАТУ(I,II) В СИСТЕМІ CuBr_2 - CuBr -АЛІЛТРИФЕНІЛФОСФОНІЙ БРОМІД-ЕТАНОЛ-ВОДА

Нощенко Г.В., Ленківська Т.П., Салівон Н.Ф.

Національний лісотехнічний університет України, вул. Ген. Чупринки, 103, 79044 Львів, Україна. e-mail: NoschenkoG@ukr.net

Змішановалентні комплекси Cu(I) - Cu(II) цікаві, як з точки зору біохімії [1, 2], так і неорганічної хімії [3]. В більшості з цих комплексів міститься пара $(\text{Cu}^{1.5+})_2$ з делокалізованим зарядом (змішановалентна система класу III за Робіном і Деєм [4]), стабілізована макроциклічними або макробіциклічними лігандами [5]. Такі комплекси можуть слугувати моделями металопротейнів та металоензимів за участю комплексу купруму Cu_A . Новий тип пари $(\text{Cu}^{1.5+})_2$ був представлений в аніоні $[\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$ стабілізованому катіоном метилтрифенілфосфонію [6]. З цим катіоном, був отриманий й інший змішановалентний комплекс, з частковою делокалізацією заряду (формальний заряд на $\text{Cu} +1,125$, клас II) [7]. Тобто, катіон метилтрифенілфосфонію виявився перспективним для стабілізуванню у кристалічному стані змішановалентних галогенкупратів. Специфіка катіона полягає у його здатності формувати за допомогою шестикратного π -стекингу фенільних груп високосиметричні (R-3c) гексагональні сітки, в порожнинах яких утримуються аніони $[\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$. У пошуках нових елемент-органічних зовнішньосферних катіонів для стабілізуванню галогенкупратів(I,II) звернулися до катіонів алілтрифенілфосфонію, які окрім π -стекингу фенільних груп здатні до асоціації за рахунок аліл-фенільної взаємодії. Остання дещо слабша [8] багатократною феніл-фенільною взаємодією і може виступати не лише допоміжним, а й орієнтуючим фактором при формуванні надмолекулярних структур [9]. Слід зазначити також, що внаслідок β -ефекту

позитивно зарядженого атома фосфору [10] алільна група не здатна до π -взаємодії з йонами купруму(I) [11].

Синтез змішановалентного галогенкупратного комплексу з йонами алілтрифенілфосфонію проводили подібно до синтезу $(\text{MePh}_3\text{P}^+)_2[\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$ [6] в спиртовому розчині. Однак, замість пропанолу використали етанольно-водний розчин, для забезпечення кращої розчинності йонних солей. Таким чином, з системи CuBr - CuBr_2 - AlPh_3PBr -етанол-вода отримали суміш кристалів: безбарвні призми комплексу $(\text{AlPh}_3\text{P}^+)[\text{CuBr}_2]^-$ (I) [11], темно-фіолетові, майже непрозорі октаедри складу: $(\text{AlPh}_3\text{P}^+)[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^-$ (II) та мізерну кількість коричневих призм комплексу $(\text{AlPh}_3\text{P}^+)_2[\text{CuBr}_4]^{2-}$ (III) [12]. Для кожного зразка провели фотоколориметричне визначення вмісту Купруму та Фосфору (табл. 1).

Таблиця 1. Дані елементного аналізу кристалів.

№ сполуки	Вміст Cu/P, %		Склад кристалів за даними PCA
	визнач.	розрах.	
I	11,9/5,8	12,0/5,9	$(\text{AlPh}_3\text{P}^+)[\text{CuBr}_2]^-$
III	6,3/3,1	6,4/3,2	$(\text{AlPh}_3\text{P}^+)_2[\text{CuBr}_4]^{2-}$
II	11,1/4,0	11,2/4,1	для сполуки складу: $\text{AlPh}_3\text{PBr} \cdot \text{CuBr} \cdot \text{CuBr}_2$

Для зразків I та III був проведений рентгеноструктурний аналіз. Якість дифракційних масивів знятих з кристалів II

виявилась незадовільною для розв'язку структури.

Утворення фіолетових кристалів комплексу **II** відбувається за схемою: $\text{AlPh}_3\text{PBr} + \text{CuBr} + \text{CuBr}_2 = \text{AlPh}_3\text{PBr} \cdot \text{CuBr} \cdot \text{CuBr}_2$. Розглядаючи цей процес, варто відзначити, що добуток розчинності CuBr у воді є дуже малим [13], і ще меншим у спиртах. Натомість, відомо, що розчинність купрум(I) галогенідів істотно зростає при введенні в систему розчинних галогенідів лужних металів, амонію або органічних амінів завдяки утворенню як моноядерних так і багатоядерних комплексів складу $\text{Cu}_m\text{Br}_n^{(n-m)-}$ [14]. Разом з тим, в розчинах, що містять Cu(II) галогеніди та галогеніди лужних металів чи амонію, утворюються переважно комплексні аніони CuBr_4^{2-} , хоча при збільшенні концентрації розчину можливе утворення багатоядерних комплексів [14]. Тобто, в нашому випадку, LBr і CuBr_2 , крім того, що є реагентами, ще й сприяють розчиненню CuBr . При чому, оскільки, в одному розчині присутні як галогенідні комплекси Cu(I) так і галогенідні комплекси Cu(II) , кожні з яких мають значну схильність до утворення багатоядерних аніонів, великою є ймовірність того, що в розчині існують також багатоядерні аніони змішановалентного комплексу Cu(I,II) в концентраціях співмірних з концентраціями комплексів Cu(I) і Cu(II) . Судячи з даних рентгеноструктурних досліджень, в таких комплексах координаційні вузли Cu(I) і Cu(II) об'єднані через містковий атом бром [7].

Ще одним фактом, на підтвердження існування двох валентних станів купруму в складі сполуки є фіолетовий – майже чорний колір кристалів, оскільки $(\text{MePh}_3\text{P})_2[\text{Cu}_2\text{Br}_5]$ також має темно-червоне – майже чорне забарвлення [6], в той час, як галогеніди купрату(I) є переважно безбарвними, а галогеніди купрату(II) переважно коричневими (за винятком випадків, коли забарвлення обумовлене катіонами).

Комплекс $\text{AlPh}_3\text{PBr} \cdot \text{CuBr} \cdot \text{CuBr}_2$ в досліджуваній системі утворюється в широкому діапазоні співвідношень вихідних речовин: від 2:1:1 до 6:1:7 ($\text{AlPh}_3\text{PBr} : \text{CuBr} : \text{CuBr}_2$). Крім того, суміш кристалів комплексів **I**, **II** та **III** утворюються і в системі $\text{AlPh}_3\text{PBr} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot \text{Cu}$ з етанольно-

водного розчину. Тут металічна мідь виступає відновником:



Тобто, катіон алілтрифенілфосфонію сприяє одночасному формуванню як комплексів Cu(I) та Cu(II) так і проміжного адукту змішановалентного комплексу Cu(I,II) . В цьому зв'язку цікавим видається той факт, що в присутності катіона метилтрифенілфосфонію співвідношення $\text{CuBr} : \text{CuBr}_2$ 1:1 сприяє утворенню кристалів лише одного складу $(\text{MePh}_3\text{P}^+)_2 [\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$ [6], а зміна у співвідношенні компонентів $\text{CuBr} : \text{CuBr}_2$ 7:1 закономірно відображається на зміні складу аніона $[\text{Cu}_8\text{Br}_{15}]^{6-}$ [7]. На противагу цьому, спроби отримати змішано валентний комплекс Cu(I,II) в присутності катіону тетрафенілфосфонію призвели до утворення лише суміші кристалів комплексів Cu(II) : $(\text{Ph}_4\text{P}^+)_2[\text{CuBr}_4]^{2-}$, $(\text{Ph}_4\text{P}^+)_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$ та комплексу Cu(I) $(\text{Ph}_4\text{P}^+)[\text{CuBr}_2]^-$ [15]. Тобто, катіони метилтрифенілфосфонію та особливо алілтрифенілфосфонію відіграють важливу роль у стабілізації саме змішановалентних бромкупратів (I,II).

Експериментальна частина

A) 29 мг (0,2 ммоль) CuBr додали до 3 мл етанольно-водного (96:4 за об'ємом) розчину, що містив 153 мг (0,4 ммоль) AlPh_3PBr та 45 мг (0,2 ммоль) CuBr_2 . Розчин перемішували кілька хвилин до розчинення CuBr . Помістили упарюватися в ексікатор з CaCl_2 . Через 3 дні після упарювання $\frac{3}{4}$ розчину утворилася суміш безбарвних призматичних, фіолетових ромбічних та коричневих призматичних кристалів. Їх відділили від маточного розчину, промили невеликою кількістю етанолу, висушили і розділили механічно під мікроскопом за кольорами.

B) Аналогічно до попереднього провели дослід, взявши 230 мг (0,6 ммоль) AlPh_3PBr , 22 мг (0,1 ммоль) CuBr_2 та 101 мг (0,7 ммоль) CuBr . Утворилася суміш трьох видів кристалів, таких, як і у випадку **A**.

B) Очищену мідну дротину помістили в пробірку з 3 мл етанольно-водного (96:4 за об'ємом) розчину, що містив 153 мг (0,4 ммоль) AlPh_3PBr , 45 мг (0,2 ммоль) CuBr_2 . Розчин залишили упарюватися в ексікаторі з CaCl_2 . Через 3 дні після упарювання $\frac{3}{4}$

розчину, як і в попередніх випадках, утворилася суміш трьох видів кристалів.

При тривалому зберіганні кристалів в маточному розчині кількість коричневих кристалів комплексу $(\text{AllPh}_3\text{P})_2\text{CuBr}_4$ значно зростає, натомість, пропорційно зменшується кількість темно-фіолетових кристалів складу $\text{AllPh}_3\text{PBr}\cdot\text{CuBr}\cdot\text{CuBr}_2$, що дає підстави говорити, про окиснення змішановалентного аніону до бромocupрату(II).

Література

1. Roat-Malone R.M. Bioinorganic chemistry: a short course // John Wiley & Sons, Inc, 2002. – 348 p.
2. Yi Lu. Metalloprotein and metallo-DNA/RNAzyme design: current approaches, success measures, and future challenges // Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 45, N 25. – P. 9930-9940.
3. Xu Zh., Thompson L. K., Miller D.O., Ruiz E., Alvarez S. A novel hexanuclear mixed oxidation state $\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{I}}_2$ cluster complex exhibiting weak ferromagnetic exchange // Inorg. Chem. – 2003. Vol. 42, N 4. – P.1107-1111.
4. Robin M.B., Day P. Mixed-valence chemistry: a survey and classification // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1967. – Vol. 10. – P. 247-422.
5. Gloe K. Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives // Springer – 2005. – 450 p.
6. Horn C., Dance I., Craig D., Scudder M., Bowmaker G. A short but weak Cu-Cu interaction in $[\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$, a crystal engineered $(\text{Cu}^{1.5+})_2$ confacial bitetrahedral complex // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – P. 10549-10550.
7. Bowmaker G.A., Boyd P.D.W., Rickard C.E.F., Scudder M.L., Dance I.G. The $[\text{Cu}_8\text{Br}_{15}]^{6-}$ ion. A crystal stabilized high-symmetry mixed-valence copper complex with a linear halogen bridge // Inorg. Chem. – 1999. – Vol. 38, N. 24. – P. 5476-5477.
8. 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. – P. 1979-1986.

Вміст Купруму в одержаних сполуках визначали фотоколориметрично (фотоколориметр МКМФ-1) у вигляді синіх аміачних комплексів, після попереднього окиснення зразка нітратною кислотою.

Вміст Фосфору визначали фотоколориметрично у вигляді синього фосфорномолібденового комплексу після попереднього окисного сплавлення зразка з натрієм у присутності кисню.

9. Салівон Н, Ленківська Т. Катіон алілтрифенілфосфонію – як тектон для кристалічної інженерії // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2012. – № 726 – С. 70-74.
10. Овакімян М.Ж., Погосян А.С., Мовсисян М.Л. та ін. α, β -и β, γ -непределные фосфониевые соли в реакциях с галогенирующими агентами // Журн. Общ. Химии. – 2010. – т. 80, № 11. – С. 1779-1785.
11. Нощенко Г.В., Салівон Н.Ф., Зарыхта Б., Олійник В.В. Синтез и кристаллические структуры галогенocupратов(I) алілтрифенілфосфонія // Журн. Структур. Химии. – 2012. В печати.
12. Салівон Н., Ленківська Т., Нощенко Г. Нековалентні взаємодії в кристаліній структурі біс(алілтрифенілфосфоній) тетрабромocupрату(II) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2012. – В. 53. – С. 79-84.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
14. Михаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г. Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов // Успехи химии. – 2000. – т. 69, № 11. – С.1042-1070.
15. Arnby C.H., Jagner S., Dance I. Questions for crystal engineering of halocuprate complexes: concepts for a difficult system // Cryst. Eng. Comm. – 2004. – Vol. 6, N 46. – P. 257-275.

SYNTHESIS OF THE MIXED VALENCE BROMOCUPRATE(I,II) IN THE CuBr_2 - CuBr -ALLYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE-ETHANOL-WATER SYSTEM

Noshchenko G.V., Lenkivs'ka T.P., Salivon N.F.

Octahedral dark purple crystals of mixed valence $\text{AllPh}_3\text{PBr}\cdot\text{CuBr}\cdot\text{CuBr}_2$ adduct have been obtained in CuBr_2 - CuBr -allyltriphenylphosphonium bromide-ethanol-water system. The peculiarities of their synthesis were discussed.