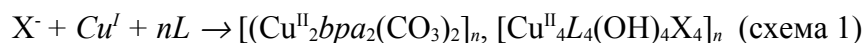


Координационные соединения Cu^I , $(\text{Cu}^I\text{Cu}^{II})$ и Cu^{II} с *клозо*-декаборатным анионом и азаетероциклическими лигандами.

© 2010 г. Е.А. Малинина, А.Э. Дзиова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева.
Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

В результате систематического исследования реакций комплексообразования Cu^I с *клозо*-декаборатным анионом в присутствии мягких оснований (азаетероциклических лигандов) синтезированы по оригинальным методикам и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, в том числе методом РСА, комплексы меди в различных степенях окисления Cu^I , $(\text{Cu}^I\text{Cu}^{II})$ и Cu^{II} . Установлено, что природа лиганда (моно- и бидентатные гетероциклические лиганды: 2,2'-бипиридил (*bipy*), 2,2'-бипиридиламин (*bpa*), 1,10-фенантролин (*phen*), фенантридин ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$)), растворителя (CH_3CN , ДМСО, ДМФА, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), температура процесса (-20°C , комнатная, температура кипения растворителей) и источник *клозо*-декаборатного аниона (соли аниона $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ или его протонированной формы $\text{V}_{10}\text{H}_{11}^-$) оказывают существенное влияние на процесс комплексообразования, что приводит к выделению комплексов различного состава и строения.

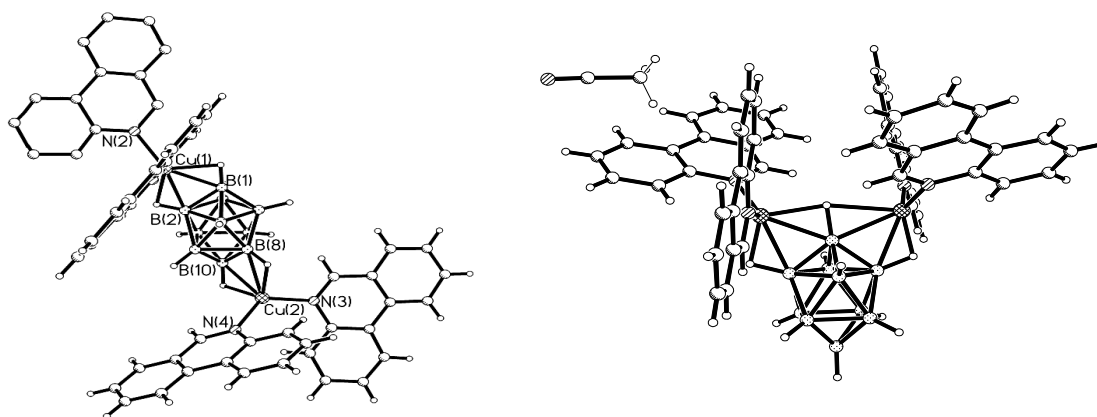
В ходе изучения реакций комплексообразования Cu^I с органическими лигандами *L* в ацетонитриле было обнаружено, что в отсутствие в реакционном растворе аниона $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием соответствующих комплексов меди(II), имеющих, как правило, полимерное строение (схема 1).



Между тем, наличие в реакционном растворе аниона $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, проявляющего восстановительные свойства, приводит к стабилизации степени окисления меди(I) и выделению комплексов Cu^I с соответствующими гетероциклическими лигандами. Реакции проводили в ацетонитриле при комнатной температуре по схеме 2.

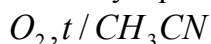


Возможность синтеза комплексов Cu^I по схеме 2 указывает на влияние *клозо*-декаборатного аниона, как участника окислительно-восстановительного процесса. Проведенные исследования показали, что в ряду органических лигандов (*bipy*, *bpa*, *phen*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$) явно прослеживается различная скорость окислительно-восстановительного процесса. Обнаружено, что наибольшей реакционной способностью в ряду используемых в работе органических оснований обладает 2,2'-бипиридиламин, поскольку комплекс Cu^I с анионом $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и *bpa* удалось выделить только в боксе в атмосфере азота на холоду. По данным РСА, выполненного для комплексов $[\text{Cu}^I_2\text{bipy}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Cu}^I_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_4\text{V}_{10}\text{H}_{10}]$, и ИК спектроскопии (для всех синтезированных комплексов Cu^I) в области $2300\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ присутствует полоса валентных колебаний $\nu(\text{ВН})_{\text{МНВ}}$ ВН-групп, участвующих в трехцентровых взаимодействиях CuНВ , окружение атома Cu^I в комплексах $\text{Cu}^I_2\text{L}_n\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ формируют два атома N молекул лиганда, а также ВН-группы *клозо*-декаборатного аниона, расположенные либо при двух апикальных ребрах, либо ребре и грани полиэдра. На примере комплекса $[\text{Cu}^I_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_4\text{V}_{10}\text{H}_{10}]$ впервые для Cu^I селективно выделены два позиционных изомера 1-2, 1-4 и 1-2, 7(8)-10, существование которых обусловлено положением двух атомов Cu^I вокруг объемного борсодержащего лиганда (рис. 1). Учитывая, что в наших предыдущих работах [1, 2] для комплекса $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{V}_{10}\text{H}_{10}]$ были получены позиционные изомеры 1-2, 1-4; 1-2, 6(9)-10 и 1-2, 3-7(5-8), можно говорить о существовании еще одного представителя этого вида изомеров, реализованного в комплексе $[\text{Cu}^I_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_4\text{V}_{10}\text{H}_{10}]$, а именно 1-2, 7(8)-10 изомере.



а) б)
Рис. 1. Позиционные изомеры $[\text{Cu}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$: 1-2, 7(8)-10 (а) и 1-2, 1-4 (б).

Гетеровалентные комплексы меди состава $\{[(\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{L}_4\text{L}'_n)[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]\} \cdot m\text{CH}_3\text{CN}$, ($L = \text{bipy}$, bpa ; $L' = \text{OH}^-$, CO_3^{2-} , $n = 2, 4$) были получены в результате мягкого окисления комплексов меди(I) состава $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Реакции проводили в ацетонитриле в широком интервале температур: при -20°C (в случае bpa) и при температуре кипения растворителя (для bipy) с последующим изотермическим упариванием реакционного раствора на воздухе (схемы 3 и 4).



Следует отметить, что проведение мягкого окисления $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{bpa}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в боксе в атмосфере азота на холоду приводит к выделению гетеровалентного комплекса $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}})$ с bpa и анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ иного состава (схема 5).



Высокая информативность ИК спектроскопии позволяет на первом этапе исследований идентифицировать состав образующихся комплексов. Так, для гетеровалентных комплексов в ИК-спектрах отчетливо проявляются полосы, соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ трехцентровых связей CuNB в области $2300\text{--}2200\text{ см}^{-1}$; в области $1628\text{--}700\text{ см}^{-1}$ проявляется полный набор полос, характеризующих колебания молекул гетероциклического лиганда. Присутствие в спектре узкой полосы средней интенсивности $\nu(\text{OH})$ при 3373 см^{-1} или интенсивной полосы около 1470 см^{-1} $\nu(\text{CO})$ CO_3 -группы свидетельствует о наличии в комплексах соответствующих групп и формировании комплексного катиона Cu^{II} .

Методом РСА установлено, что соединение $\{[(\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{bipy}_4(\text{OH})_4)[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]\} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ состоит из катионного и анионного комплексов. Анионную часть формирует биядерный комплекс Cu^{I} с тремя анионами $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в качестве лигандов, $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$; катионную - двухпалубный тетраядерный комплекс Cu^{II} состава $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{OH})_4\text{bipy}_4]^{4+}$, где в качестве лигандов выступают молекулы bipy и OH -группы. Анион $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$ представляет собой необычный линейный олигомер, синтезированный впервые. В последнем оба атома меди(I) образуют по две трехцентровые связи CuNB с центральным и концевыми полиэдрическими анионами $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$. Комплексный катион $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{OH})_4\text{bipy}_4]^{4+}$ имеет двухпалубное строение.

В окружение каждого иона Cu^{II} входит бидентатная молекула *bipy* и две или три мостиковые ОН-группы, которые формируют квадрат или тетрагональную пирамиду, соответственно.

Концевые анионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ линейных олигомеров $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$ участвуют в слабых взаимодействиях с ионами Cu^{II} , выполняя роль мостиков $\text{Cu}^{\text{II}} \dots \text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-} - \text{Cu}^{\text{I}}$ между двумя металлоцентрами и объединяют структурные единицы кристалла в бесконечные цепочки (рис. 2). Таким образом, полученный и охарактеризованный в работе комплекс меди(I,II) с *клозо*-декаборатным анионом и 2,2'-бипиридиллом является первым представителем гетеровалентных координационных соединений металлов с кластерными анионами бора $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$. Учитывая интерес исследователей к таким соединениям, связанный с их необычными оптическими и магнитными свойствами [3], можно ожидать, что комплекс, синтезированный в работе, найдет свое место в фундаментальных и прикладных исследованиях.

Из проведенных нами ранее исследований известно, что наличие в растворах одновременно катионов Cu^{II} и анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции и образованию соединений Cu^{I} [4], поэтому прямой синтез комплексов Cu^{II} с данным анионом не представляется возможным. С целью получения комплексов Cu^{II} с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в качестве эффективного метода было предложено окисление Cu^{I} до Cu^{II} соответствующих исходных комплексов $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (схема б). Процесс получения комплексов Cu^{II} протекает через стадию образования гетеровалентных комплексов ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$), при этом наблюдается по этапное изменение окраски реакционных растворов.

По предложенной методике в зависимости от органического лиганда, температуры процесса и используемого в реакции растворителя (ДМФА, ДМСО, CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) выделены комплексы меди(II) следующего состава: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{bipy}_2\text{Cl}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), $[(\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{bipy}_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMSO})_2)]$ (ДМСО), $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{bipy}_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (ДМФА), $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{phen}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{B}_{10}\text{H}_{10}) \cdot 2\text{ДМФА}]$ (ДМФА), $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{bpa}_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (CH_3CN) и $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{phen}_4(\text{CO}_3)\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (ДМСО).

Следует отметить, что для фенантридина не удалось получить комплекс меди(II) ни в одном из вышеперечисленных растворителей. Между тем, в случае *bpa* процесс образования комплекса Cu^{II} протекал мгновенно в CH_3CN при комнатной температуре.

Рентгеноструктурный анализ, выполненный для всех перечисленных выше комплексов Cu^{II} , показал, что катионную часть соединений образуют либо двухпалубный тетраядерный комплекс Cu^{II} , либо биядерные однопалубные комплексы различного строения (рис. 3). Взаимодействие атомов Cu^{II} с *клозо*-декаборатными анионами в комплексах осуществляется через атомы водорода ВН-групп полиэдра с образованием удлинённых связей $\text{Cu}^{\text{II}} \dots \text{H}(\text{B})$ (рис. 4).

Суммируя полученные результаты следует отметить значительную роль *клозо*-декаборатного аниона - восстановителя в реакциях комплексообразования меди в присутствии азагетероциклических лигандов. Настоящее исследование не имеет аналогов в мировой практике, поскольку в литературе нет ни одного примера комплексов Cu^{I} , ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$) или Cu^{II} с кластерными анионами бора $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами.

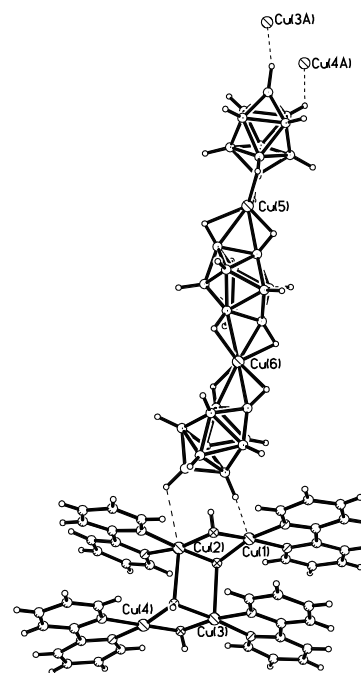


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{bipy}_4(\text{OH})_4][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]\} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$.

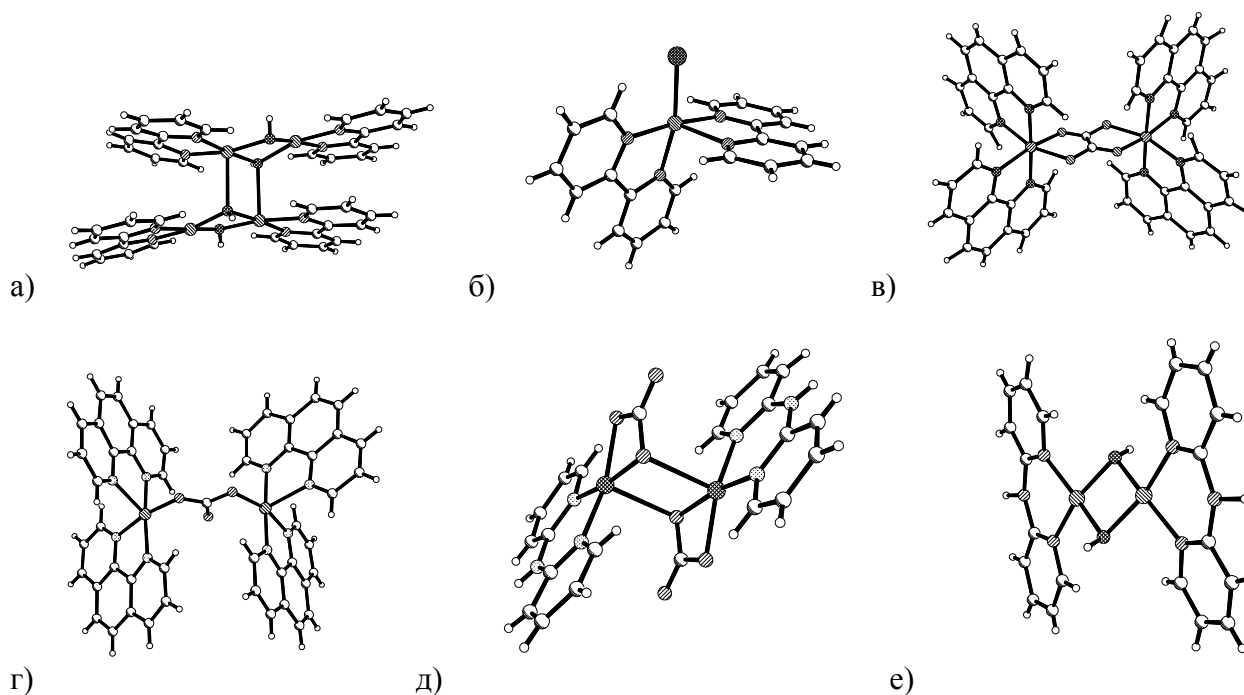


Рис. 3. Структура комплексных катионов, реализуемое в координационных соединениях Cu^{II} : $[(\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{bipy}_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMCO})_2)]$ (а), $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{bipy}_2\text{Cl}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (б), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{phen}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{DMFA}$ (в), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{phen}_4(\text{CO}_3)\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (г), $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{bpa}_2(\text{CO}_3)_2)]$ (д), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}$) (е).

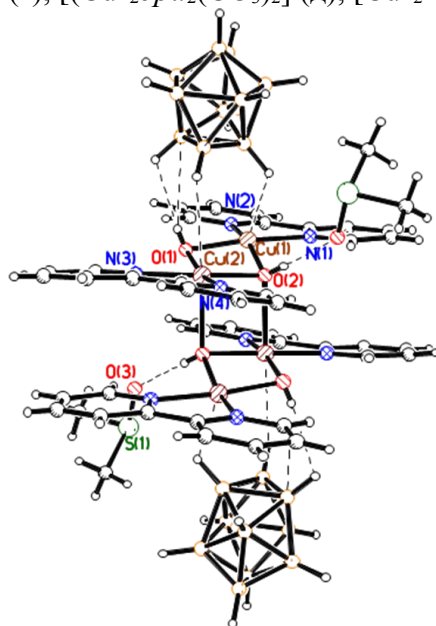


Рис. 4. Структура комплекса $[(\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{bipy}_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMCO})_2)]$.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 10-03-00470 и гранта поддержки ведущих научных школ НШ – 1518.2008.3.

Список литературы:

1. Малинина Е.А., Авдеева (Дроздова) В.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. // ДАН. 2008. Т. 418. № 4. С. 489-492.
2. Авдеева В.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. и др. // ДАН. 2011. Т. 421, в печати.
3. Глебов А.Н., Буданов А.Р. // Соросовский Образовательный Журнал, Химия, строение и реакционная способность веществ. 1997. № 2. С. 51-55.
4. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // Журнал Неорганической Химии. 1993. Т.38. №1. С.38-41.