

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.562/271:541.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ L (L = Bipy, BPA, Phen)
И ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

© 2019 г. Е. А. Малинина¹, И. К. Кочнева², В. В. Авдеева¹*,
Л. В. Гоева¹, А. С. Кубасов¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Федеральная служба по интеллектуальной собственности, Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, 125993 Россия

*E-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Систематическое изучение реакций комплексообразования меди(I)/меди(II) с азаетероциклическими лигандами и кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) свидетельствует о возможности синтеза моно-, би-, три-, тетраядерных и полимерных комплексных соединений меди(II). В настоящей работе изучены реакции комплексообразования меди(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азаетероциклическими лигандами L (L = Bipy, BPA) на воздухе в органических растворителях (CH₃CN и DMF). В этих условиях происходит окисление меди(I) и в качестве конечных продуктов образуются моноядерные комплексы меди(II) с лигандами L и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ различного состава и строения. Комплексы меди(II) получены также в системе медь(I)/серебро(I). Показано влияние условий синтеза (природа исходного клозо-додекабората, источник меди(I), наличие соединений серебра(I) в реакционном растворе) на состав и строение образующихся комплексов. Продукты реакций идентифицированы с помощью элементного и рентгеноструктурного анализа, а также ИК-спектроскопии. Методом РСА установлено строение комплексов $[Ag(Bipy)_2]NO_3$, $[Cu(BPA)_2Cl]Cl \cdot DMF$, $[Cu(BPA)_2Cl]_2 \cdot 2DMF$, $[Cu(BPA)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot DMF$, $[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]_n$ и $[Cu(Bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]$ (CCDC № 1899332–1899337 соответственно).

Ключевые слова: комплексообразование, кластерные анионы бора, окислительно-восстановительные реакции

DOI: 10.1134/S0044457X19100088

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) [1–3] образуют самостоятельный раздел химии бора. Изучение их свойств в процессах комплексообразования показывает, что в зависимости от условий проведения реакций, выбранного металла-комплексообразователя и лигандов кластерные анионы бора способны выступать в качестве внутрисферных лигандов [4–6], противоионов, а также участвовать в реакциях, сопровождающих комплексообразование с металлами [7, 8]: окислительно-восстановительных и реакциях замещения экзополлиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы.

Реакционная способность клозо-декаборатно-аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования меди(II) изучена достаточно подробно. Известно, что в реакциях комплексообразования в

присутствии солей меди(II) анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ участвует в окислительно-восстановительной реакции, приводя к восстановлению меди(II) до комплексов меди(I) [9]. Если в реакционном растворе присутствуют лиганды, экранирующие атом меди(II) от восстановительного действия кластерного аниона бора, то могут образоваться катионные комплексные соединения меди(II) с лигандами и клозо-декаборатным анионом в качестве противоиона [10–13]. Кроме того, реакционноспособный клозо-декаборатный анион в некоторых случаях приводит к получению замещенных производных $[B_{10}H_9L]^-$ с молекулой органического лиганда L в качестве заместителя [11, 12].

Поведение менее реакционноспособного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования меди(II) практически не изучено. В литературе имеются данные о синтезе моноядерных аквакомплексов меди(II), стабилизированных кластерным ани-

оном бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, состава $[Cu(H_2O)_{5.5}][B_{12}H_{12}] \cdot 2.5H_2O$ и $[Cu(H_2O)_6](H_3O)_2[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$ (смешанокатионный комплекс) [14]; комплексные соединения были получены при взаимодействии солей меди(II) с кислотой $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$. Кроме того, описан синтез и строение полимерного комплекса меди(II) с аминокванидином $[Cu_{0.61}H_{0.78}Agu_2][B_{12}H_{12}]$ [15]. Структура построена из комплекса $[Cu(Agu)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ и соли $(HAgu)_2[B_{12}H_{12}]_n$, так что это соединение можно рассматривать как результат изоморфного замещения ионов H^+ на ион Cu^{2+} .

Впервые для кластерных анионов бора, например $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, удалось выделить трехъядерный комплекс меди(II) с 2,2'-бипиридилом состава $[Cu_3(Bipy)_6(CO_3)][B_{12}H_{12}]_2$ [16]. Комплекс получен в результате окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ с $CuCl$ в присутствии $Bipy$, показано его строение и описаны магнитные свойства.

В [17] изучены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе $Cu^{I,II}/[B_{12}H_{12}]^{2-}/Phen$ в органических растворителях в присутствии 1,10-фенантролина ($Phen$), рассмотрены методы получения и идентификация комплексов $Cu(I)$, $Cu(II)$ и смешанокатионного комплекса меди(I)/меди(II). Среди комплексов меди(II) описан тетраядерный комплекс $[Cu_4^{II}(OH)_4(Phen)_4(DMF)_2][B_{12}H_{12}]_2$, полимерный комплекс $[[Cu^{II}(Phen)_2][B_{12}H_{12}]]_n$ и моноядерный комплекс $[Cu^{II}(Phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$ [17].

В настоящей работе исследованы окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе $Cu/[B_{12}H_{12}]^{2-}/L/solv$ ($L = BPA, Bipy$) в присутствии 2,2'-бипиридила ($Bipy$) и 2,2'-бипиридиламина (BPA), получены и охарактеризованы моноядерные комплексы меди(II) различного состава и строения с лигандами L и *клозо*-додекаборатным анионом в качестве противоиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Додекагидро-клозо-додекаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ получали пиролизом раствора декаборана в триэтиламиноборане по методике [18].

Клозо-додекаборат цезия получали кипячением $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ в водном растворе гидроксида цезия до полного удаления триэтиламина.

Клозо-додекабораты с органическими катионами (Bu_3NH^+ , Ph_4P^+) синтезировали по обменной реакции между $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ и соответствующими галогенидами.

Додекагидро-клозо-додекаборатокупрат(I) тетрафенилфосфония $(C_6H_5)_4P[Cu[B_{12}H_{12}]]$ получали

при нагревании водной суспензии $(Ph_4P)_2B_{12}H_{12}$ и Cu_2SO_4 до $80^\circ C$ в присутствии Na_2SO_3 [19].

Додекагидро-клозо-додекаборатодисеребро(I) $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и додекагидро-клозо-додекаборатаргентат цезия $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ получали по методике [20] при соотношении $[B_{12}H_{12}]^{2-} : Ag^+ = 1 : 2$ или $1 : 1$ соответственно.

Нитрато-ди(2,2'-бипиридил)серебро(I) $\{[Ag(Bipy)_2]NO_3\}_n$ (1) получали в результате взаимодействия раствора нитрата серебра(I) (0.1 моль) в ацетонитриле (10 мл) с раствором $Bipy$ (0.2 моль) в том же растворителе (10 мл). Через 15 мин после сливания растворов реагентов наблюдали образование белого осадка, который отфильтровывали, промывали водой, ацетонитрилом (2×10 мл) и высушивали на воздухе. Перекристаллизация конечного продукта из ацетонитрила привела к получению монокристаллов соединения **1**. Выход составил $\sim 70\%$. Монокристалл **1**, пригодный для РСА, получен перекристаллизацией из DMF.

$[Cu(Bipy)_2Cl][B_{12}H_{12}]$ (3). К раствору $(Bu_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл) добавляли $CuCl$ (1 ммоль) и $Bipy$ (2 ммоль), растворенные в 10 мл DMF каждый. В течение суток окраска реакционного раствора менялась с красной на зеленую. Через несколько дней из реакционного раствора выпадали кристаллы соединения **3** (зеленого цвета), которые отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2×5 мл) и высушивали на воздухе. Непосредственно из реакционной массы был отобран кристалл $3 \cdot 2DMF$, подходящий для РСА. Выход составил $\sim 60\%$ по бору.

$[Cu(BPA)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}]$ (4). Методика 1 (селективное получение). К раствору $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл) добавляли $CuCl$ (1 ммоль) и BPA (2 ммоль), растворенные в 10 мл DMF каждый. При смешивании компонентов наблюдали постепенное изменение окраски реакционного раствора с красной на зеленую. В течение 4–5 ч наблюдали образование кристаллического осадка зеленого цвета, который отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2×5 мл) и высушивали на воздухе. В ходе реакции соединение **4** образуется селективно. Методом РСА установлено строение монокристалла $4 \cdot DMF$, выбранного непосредственно из реакционного раствора. Выход составил $\sim 50\%$.

Методика 2 (совместно с $[Cu(BPA)(CO_3)]_2 \cdot 2H_2O$). К раствору $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл) добавляли $CuCl$ (2 ммоль) и BPA (4 ммоль), растворенные в 10 мл ацетонитрила каждый. Окраска реакционного раствора постепенно менялась с красной на зеленую, в течение суток наблюдалось образование кристаллов. Образующийся кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2×5 мл) и высушивали на воздухе. В ходе реакции образует-

Таблица 1. Схемы получения комплексов Cu(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и L (L = Bipy, BPA, Phen)

№ реакции	Реагент	Растворитель	Продукт
L = Bipy, BPA			
1	$(Bu_3NH)_2[B_{12}H_{12}] + CuCl + 2Bipy$	DMF	$[Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$ (3)
2	$(Bu_3NH)_2[B_{12}H_{12}] + CuCl + 2BPA$	DMF	$[Cu(BPA)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}]$ (4) + $[Cu(BPA)Cl]Cl$ (2)
3	$Ph_4P[Cu[B_{12}H_{12}]] + 2BPA$	DMF или CH_3CN	$\{[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ (5)
4	$[Ag_2[B_{12}H_{12}]] + 2CuCl + 4BPA$	DMF/ CH_3CN	4 + $[Cu(BPA)(CO_3)]_2$ [11]
5	$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + CuCl + 2BPA$	DMF	4
6	$Ph_4P[Cu[B_{12}H_{12}]] + [Ag(Bipy)_2]NO_3$ (1)	DMF/ CH_3CN	$\{[Cu(Bipy)_2]_3(CO_3)\}[B_{12}H_{12}]$ (7) + $[Cu(Bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]$ (6)
L = Phen (данные [17])			
7	$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + CuCl + 2Phen$	DMF	$[Cu_4(OH)_4(Phen)_4(DMF)_2][B_{12}H_{12}] + \{[Cu(Phen)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$
8	$Ph_4P[Cu[B_{12}H_{12}]] + 2Phen$	CH_3CN/CH_2I_2	$[Cu^{II}(Phen)_3][Cu^I(Phen)_2]_2[B_{12}H_{12}]_2 + [Cu(Phen)_3][B_{12}H_{12}]$
9	$Ph_4P[Cu[B_{12}H_{12}]] + [Cu_2(Phen)_4(CO_3)]Cl_2$	CH_3CN/CH_2I_2	$[Cu(Phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$

ся смесь $[Cu(BPA)(CO_3)]_2 \cdot 2H_2O$ (темно-синие кристаллы, параметры ячейки которых соответствуют параметрам известного соединения, описанного в [11]) и комплекса 4 (зеленые кристаллы), которые разделяли механически для проведения рентгеноструктурных экспериментов. Выход соединения 4 составил ~55% по бору.

Методика 3 (совместно с $[Cu(BPA)_2Cl]Cl \cdot DMF$ (2)). К раствору $(Bu_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ в DMF (10 мл) добавляли CuCl (2 ммоль) и BPA (4 ммоль), растворенные в 10 мл DMF каждый. Окраска реакционного раствора постепенно менялась с красной на зеленую. В течение суток наблюдалось образование кристаллов зеленого цвета, которые представляют собой смесь кристаллов 4 и $[Cu(BPA)_2Cl]Cl \cdot DMF$ (2 · DMF). Образующийся кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 × 5 мл) и высушивали на воздухе. Для проведения PCA кристаллы разделяли механически. Выход 2 составил ~65%.

$[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]_n$ (5). К раствору $Ph_4P[Cu[B_{12}H_{12}]]$ (1 ммоль) в DMF или CH_3CN (10 мл) приливали раствор BPA (2 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Окраска реакционного раствора постепенно менялась на зеленую. Из реакционного раствора в течение суток наблюдали образование кристаллов зеленого цвета. Полученный кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 × 5 мл) и высушивали на воздухе. Монокристалл 5, подходящий для PCA, был выбран непосредственно из реакционного раствора. По данной методике соединение 5 образуется селективно с выходом 82%.

$[Cu(Bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]$ (6). К раствору $Ph_4P[Cu[B_{12}H_{12}]]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл) приливали $\{[Ag(Bipy)_2]NO_3\}_n$ (1 ммоль) в DMF (10 мл). Окраска реакционного раствора постепенно менялась на зеленую. Образующийся в течение 2–3 сут кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 × 5 мл) и высушивали на воздухе. В ходе реакции образуется смесь продуктов 6 (зеленые кристаллы) и $\{[Cu(Bipy)_2]_3(CO_3)\}[B_{12}H_{12}]$ (7) (голубые кристаллы) [16]. Монокристаллы 6 и 7, подходящие для PCA, отобрали механически непосредственно из реакционного раствора. Параметры ячейки кристаллов 7 совпали с $\{[Cu(Bipy)_2]_3(CO_3)\}[B_{12}H_{12}]$, который описан нами ранее [16]. Выход соединения 6 составил <50% по бору.

Реагенты и продукты проведенных реакций представлены в табл. 1.

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Перед проведением анализа образцы высушивали до постоянной массы. Бор определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Perkin–Elmer (модель 2100, США) с электротермическим атомизатором HGA-700 [21]. Определение Cu проводили на приборе AAS-303 в пламени ацетилен-воздух. Данные элементного анализа представлены в табл. 2.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich). Данные ИК-спектроскопии представлены в табл. 3.

Таблица 2. Данные элементного анализа синтезированных комплексов, %

№ комплекса	Cu	C	H	N	B
	найдено/вычислено				
1	22.28/22.37(Ag)	49.14/49.81	3.28/3.34	14.44/14.52	—
3	16.70/16.68	40.98/41.01	5.84/5.82	11.01/11.04	17.05/17.04
4	9.22/9.18	45.11/45.13	6.13/6.12	16.15/16.19	18.78/18.74
5	11.80/11.60	43.76/43.85	5.43/5.52	15.27/15.34	23.60/23.68
6	9.74/9.72	40.42/40.41	7.37/7.40	12.83/12.85	19.82/19.84

Таблица 3. Максимумы некоторых полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных комплексов (ν , см^{-1})

№ комплекса	$\nu(\text{CH})_{\text{Виру}}$	$\nu(\text{NH})_{\text{ВРА}}$	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{DMF}}$	$\delta(\text{BBH})$	$\pi(\text{CH})_{\text{цикла}}$
3 · 2DMF	3058	—	2474	2250	1675	1059	771
4 · DMF	—	3244, 3206, 3137	2471	—	1669, 1628	1058	770
5	—	3247, 3200, 3134	2468	—	—	1056	770
6	3080	—	2455	2250	1670	1058	773

Спектры КР записывали на ИК-спектрофотометре VERTEX 70 с приставкой RAM II FT-Raman module.

РСА. Набор дифракционных отражений для кристаллов **1–6** получен на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, ω – ϕ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода в структурах **3** · 2DMF и **5**, а также атомы водорода, связанные с атомами бора, ВРА и некоординированной молекулой DMF в структуре **4** · DMF уточнены независимо в изотропном приближении; остальные атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{эКВ}}$ ($1.5U_{\text{эКВ}}$ для CH_3 -групп) соответствующих неводородных атомов.

В элементарной ячейке **1** содержится одна молекула бипиридила, координированная атомом серебра, и два аниона NO_3^- с заселенностью 0.5. Один из анионов уточнен в модели “жесткого тела”, второй – с ограничениями по всем длинам связей и заданием плоской геометрии. Кроме того, принято, что атомы O(1), O(2), O(3) и N(3) имеют одинаковые $U_{\text{аниз}}$. В структуре **3** · 2DMF две молекулы DMF разупорядочены по двум ориентациям каждая, различающимся поворотом вдоль двойной оси, проходящей через атомы O, N. Длина связи O(1)–C(11A) зафиксирована. Принято, что атомы C(11), C(11A), C(12), C(12A) и C(13), C(13A) попарно имеют одинаковые $U_{\text{аниз}}$. В структуре **6** одна молекула DMF разупорядочена аналогично таковым в **3**, принято, что атомы C(17), C(17A), C(18), C(18A) и C(19), C(19A) попарно имеют одинаковые $U_{\text{аниз}}$. Несколько отражений с большим расхождением между наблюдаемой и вычис-

ленной структурными амплитудами в **1, 2** · 2DMF, **3** · 2DMF и **6** исключены из уточнения.

При сборе и обработке массива отражений использованы программы APEX2, SAINT и SADABS [22]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [23].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 4, некоторые длины связей и валентные углы в комплексах **1–6** – в табл. 5 и 6. Кристаллографические данные для структур **1–6** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (CCDC № 1899332–1899337). РСА проведен в ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение реакций комплексообразования меди(I) и меди(II) с *клозо*-додекаборатным анионом в присутствии органических лигандов L на воздухе в органических растворителях при соотношении реагентов Cu : L = 1 : 2 показывает, что наряду с моноядерными комплексами меди(II) могут образовываться би-, три- и тетраядерные комплексные соединения меди(II). Схемы взаимодействий, которые протекают в системах $\text{Cu}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{L}/\text{solv}$, изученных в настоящей работе (L = Viru, ВРА) и описанных в литературе (L = Phen), представлены в табл. 1.

Для систем, содержащих Phen, ранее [17] было установлено, что взаимодействие Cu(I) с L в присутствии $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в DMF на воздухе сопровождается окислением меди(I) до меди(II), а в качестве основных продуктов образуются тетраядерный и полимерный комплексы меди(II) (табл. 1, реакция 7). При проведении реакции в системе

Таблица 4. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–6

Соединение	1	2 · DMF	3 · 2DMF	4 · DMF	5	6
Брутто-формула	$C_{20}H_{16}AgN_6O_6$	$C_{23}H_{25}Cl_2CuN_7O$	$C_{46}H_{58}B_{12}Cl_2Cu_2N_{10}O_2$	$C_{16}H_{29}B_6Cu_{0.5}N_5O_2$	$C_{20}H_{30}B_{12}CuN_6$	$C_{22}H_{48}B_{12}CuN_6O_4$
<i>F</i> ₀	544.25	549.95	1110.93	420.16	547.94	653.92
<i>T</i> , К	294(2)	296(2)	150(2)	150(2)	150(2)	297(2)
Сингония	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная	Моноклиная	Триклиная	Триклиная
Пр. гр.	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	24.0862(18)	7.0856(3)	9.0305(4)	10.2261(5)	8.3668(6)	12.4517(4)
<i>b</i> , Å	3.7891(3)	12.6793(5)	14.3504(6)	15.2774(8)	9.9199(7)	12.4812(4)
<i>c</i> , Å	24.2299(18)	15.4756(7)	20.2446(8)	14.3185(8)	9.9519(12)	14.0296(5)
α , град	90	67.2090(10)	90	90	111.437(3)	113.2730(10)
β , град	102.0300(10)	77.5790(10)	94.3120(10)	102.3090(10)	101.336(3)	91.1450(10)
γ , град	90	75.1530(10)	90	90	110.833(2)	117.24
<i>V</i> , Å ³	2162.8(3)	1228.48(9)	2616.10(19)	2185.5(2)	666.04(11)	1726.17(10)
<i>Z</i> _{выч}	4	2	2	4	1	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.6713	1.4866	1.4100	1.2766	1.3656	1.258
μ , мм ⁻¹	0.982	1.137	0.965	0.548	0.845	0.671
<i>F</i> (000)	1089.0	567.4	1146.2	882.9	281.4	686.0
Размеры кристалла, мм	0.50 × 0.2 × 0.12	0.40 × 0.28 × 0.04	0.20 × 0.16 × 0.08	0.36 × 0.12 × 0.10	0.20 × 0.12 × 0.08	0.50 × 0.40 × 0.26
Интервал углов 2 θ , град	4.34–54.90	3.56–54.00	4.52–58.00	4.88–58.00	4.74–60.30	4.354–63.944
Число отражений: измеренных независимых (<i>N</i>) [<i>R</i> _{int}]	8000 2446 [0.0190],	14923 5305 [0.0169]	32529 6954 [0.0451]	22357 5794 [0.0499]	9370 3905 [0.0430]	21600 10857 [0.0210]
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> _o	0.0551, 0.1517	0.0341, 0.0929	0.0335, 0.0761	0.0446, 0.0977	0.0445, 0.1048	0.0516, 0.1550
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	0.0676, 0.1679	0.0408, 0.0971	0.0522, 0.0827	0.0686, 0.1076	0.0603, 0.1130	0.0709, 0.1703
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.66/–0.78	0.84/–0.47	0.55/–0.43	0.55/–0.90	1.04/–0.44	0.65/–0.46

Таблица 5. Некоторые длины связей в комплексах $2 \cdot 2\text{DMF}$ и $3 \cdot 2\text{DMF}$

Связь	$d, \text{Å}$	
	$2 \cdot 2\text{DMF}$	$3 \cdot 2\text{DMF}$
Cu–Cl(1)	2.3140(7)	2.3035(5)
Cu–N(1)	1.9945(17)	1.9785(14)
Cu–N(2)	2.1741(17)	2.1044(14)
Cu–N(3)	2.0593(18)	2.0918(14)
Cu–N(4)	2.0039(17)	1.9715(14)

Таблица 6. Некоторые длины связей в комплексах $4 \cdot 2\text{DMF}$, **5** и **6**

Связь	$d, \text{Å}$
4 · DMF	
Cu–N(1)(N(1'))	2.0044(16)
Cu–N(2)(N(2'))	2.0153(15)
Cu–O(1)(O(1'))	2.3643(15)
5	
Cu–N(1)(N(1'))	2.0035(17)
Cu–N(2)(N(2'))	1.9958(17)
Cu–H(1A)(H(1A'))	2.20(17)
6	
Cu–N(1)	1.9902(16)
Cu–N(2)	1.9995(16)
Cu–O(1)	1.9623(15)
Cu–O(2)	1.9805(14)
Cu–O(3)	2.4755(18)
Cu–O(4)	2.3102(17)

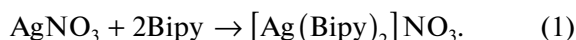
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{I}_2$ удается замедлить процесс окисления меди(I) на воздухе, так что в качестве основных продуктов образуются моноядерные комплексы – смешанокатионный комплекс меди(I) и меди(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$ и комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (реакция 8). При направленном проведении реакции из исходного комплекса меди(II) $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{Phen})_4]\text{Cl}_2$ в качестве основного продукта образуется моноядерный комплекс меди $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (реакция 9).

В настоящей работе изучены реакции комплексообразования меди(II), протекающие в ходе окислительно-восстановительных превращений в системах, содержащих медь(I), анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и органический лиганд L, на воздухе в органических растворителях solv. Реакции проводили при варьировании источника меди(I) (CuCl или $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$), источника кластерного аниона бора ($(\text{Bu}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$, $\text{Cs}[\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ или $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$), органического лиганда (свободный лиганд L или комплекс $\{[\text{Ag}(\text{Bipy})_2]\text{NO}_3\}_n$). Во всех реакциях соотношение $\text{Cu} : \text{L}$ составляло 1 : 2. Схемы проведенных реакций представлены в табл. 1 (реакции 1–6).

Ранее было показано, что использование солей серебра(I) в синтезе комплексов меди(II) благодаря сложным окислительно-восстановительным процессам ($\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^{\text{0}}$), протекающим в системе, позволяет получать нетривиальные соединения, в частности, по данной методике был получен трехядерный комплекс меди(II) $[\text{Cu}_3(\text{Bipy})_6(\text{CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$ [16].

Синтез и строение комплекса $\{[\text{Ag}(\text{Bipy})_2]\text{NO}_3\}_n$ (**1**)

Для изучения реакций комплексообразования в системах медь(I)/серебро(I) в присутствии органического лиганда L предварительно синтезировали комплекс серебра(I) с Bipy:



Комплекс **1** идентифицирован методами элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии, строение комплекса определено методом РСА.

На рис. 1а приведен ИК-спектр комплекса **1**, из которого видно, что в области валентных колебаний $\nu(\text{N}=\text{O})$ нитратогруппы присутствует интенсивная уширенная полоса около 1380 см^{-1} , отражающая внешнесферное положение NO_3^- -группы. В спектре присутствует полный набор полос, соответствующий координированному состоянию молекул Bipy интервале $1600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ с одновременным повышением колебательных частот $\nu(\text{CC})$ и $\nu(\text{CN})$, $\Delta\nu \sim 25 \text{ см}^{-1}$.

В спектре КР комплекса (рис. 1б) наблюдается узкая интенсивная полоса валентных колебаний связи металл–металл $\nu(\text{Ag}–\text{Ag})$ при 253 см^{-1} с низкочастотным плечом при 237 см^{-1} .

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **1** были получены перекристаллизацией из DMF. В структуре **1** (рис. 2) окружение атома серебра составляют четыре атома азота двух молекул Bipy, координационный полиэдр Ag – сильно искаженный квадрат. Длины связи Ag–N лежат в диапазоне $2.313(3)\text{--}2.320(3) \text{ Å}$. Катионы упакованы стопками, между которыми образуются полости, заполненные разупорядоченными нитрат-ионами. В кристалле имеются очень слабые контакты $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ ($3.789(3) \text{ Å}$). Среднее значение этого расстояния, установленное по данным КБСД, составляет $3.026(3) \text{ Å}$. Между расположенными параллельно молекулами Bipy наблюдается $\pi\text{--}\pi$ -стекинг взаимодействие с расстоянием между молекулами $3.789(3) \text{ Å}$ и смещением между центрами гетероциклов $1.421(3) \text{ Å}$. За счет контактов $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ комплексные катионы $[\text{Ag}(\text{Bipy})_2]^+$ формируют полимерную цепь. Данные РСА находятся в соответствии с результатами ИК- и КР-спектроскопии.

В дальнейшем комплекс **1** использовали в реакциях комплексообразования меди(II) при проведении синтезов в системе серебро(I)/медь(II).

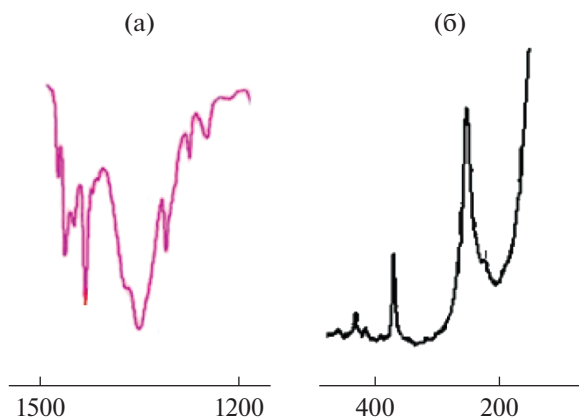


Рис. 1. ИК-спектр **1** в области $\nu(\text{NO})$, cm^{-1} (а); вид спектра КР в области валентных колебаний $\nu(\text{Ag}-\text{Ag})$, cm^{-1} (б).

Реакции комплексообразования меди(II) при использовании солей меди(I) в качестве исходных реагентов

В результате проведения реакций комплексообразования в системе анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ ($\text{L} = \text{Віру}$, ВРА) при соотношении металл : лиганд = 1 : 2 установлено, что состав и строение полученных продуктов зависят от природы лиганда, меди(I) и используемого *клозо*-додекабората. Во всех случаях в органических растворителях протекает на воздухе окисление меди(I) до меди(II). В качестве основных продуктов реакций образуются моноядерные катионные комплексы меди(II), окружение металла в которых достраивается до КЧ = 5 или 6 присутствующими в реакционном растворе анионами хлора, CO_3 -группой, источником которой является CO_2 воздуха, или молекулами растворителя DMF.

При взаимодействии $(\text{Bu}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] + \text{CuCl} + 2\text{Віру}$ в DMF в качестве основного продукта образуется моноядерный катионный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{Віру})_2\text{Cl}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (**3**) в виде сольвата с молекулой DMF (табл. 1, реакция 1). Для ВРА аналогичная реакция (реакция 2) привела к получению смеси двух моноядерных комплексов: $[\text{Cu}(\text{ВРА})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (**4**) и $[\text{Cu}(\text{ВРА})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2**), выделяющихся в виде сольватов с молекулами DMF.

В элементарных ячейках комплексов **2** · DMF (рис. 3) и **3** · 2DMF (рис. 4) содержатся катионные комплексы меди(II) $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$ ($\text{L} = \text{ВРА}$ для **2**, Віру для **3**), координационные полиэдры которых представляют собой искаженную квадратную пирамиду, образованную четырьмя атомами азота двух молекул лиганда L и ионом Cl^- , находящимся в экваториальной позиции. Анионную часть комплекса **2** · DMF образует хлорид-ион, комплекса **3** · 2DMF – половина аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

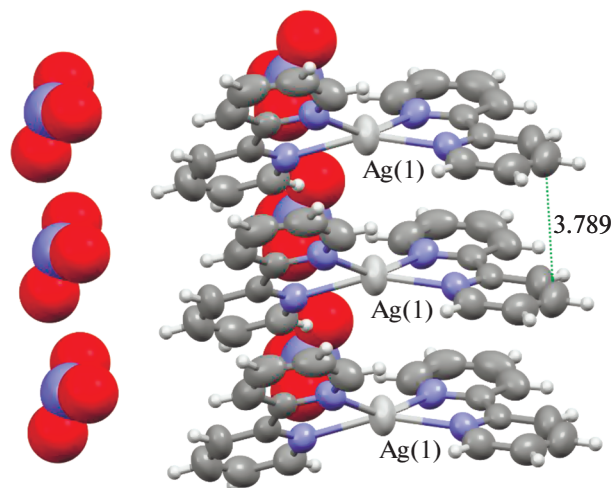


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Ag}(\text{Віру})_2]\text{NO}_3$ (**1**), пунктирной линией показано расстояние между двумя молекулами Віру.

Кроме того, в элементарную ячейку обоих соединений входит некоординированная молекула DMF.

В моноклинную элементарную ячейку соединения **4** · DMF (рис. 5) входят координированная атомом меди молекула ВРА, координированная и сольватная молекулы DMF и половина аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Атом меди находится в слабоискаженном октаэдрическом окружении из четырех атомов азота двух молекул ВРА и двух атомов кислорода молекул DMF.

При изменении источника исходного *клозо*-додекабората и меди при взаимодействии купрадодекабората $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ с органическим лигандом ВРА в DMF основным продуктом является комплекс $\{[\text{Cu}(\text{ВРА})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ (**5**) (табл. 1, реакция 3), имеющий полимерное строение (рис. 6). Катионная часть представляет собой комплекс меди(II), в котором медь находится в незначительно искаженном квадратном окружении, образованном четырьмя атомами азота двух молекул ВРА. Две ВН-группы *клозо*-додекаборатных анионов через атом Н(1а) достраивают координационную сферу атома меди до октаэдра, при этом образуются полимерные 1D-цепочки, связанные между собой сеткой вторичных связей (рис. 6).

Комплексы меди(II) схожего строения получены для Phen состава $\{[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ [17] и $\{[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ [11]. В полученных соединениях имеются удлиненные контакты $\text{Cu}\dots\text{H}(\text{В})$ 2.85 Å, тогда как в комплексе **5** присутствует укороченный контакт $\text{Cu}-\text{H}$ 2.20(17) Å. Такая связь между атомом водорода борного кластера и атомом меди(II) обнаружена впервые. Длина этой связи совпадает с расстояниями $(\text{В})\text{H}-\text{Cu}(\text{I})$ 2.1–2.3 Å. Этот факт можно объяснить более низкой реакционной способностью *клозо*-додекаборатного аниона по сравнению с *клозо*-декаборатным, для

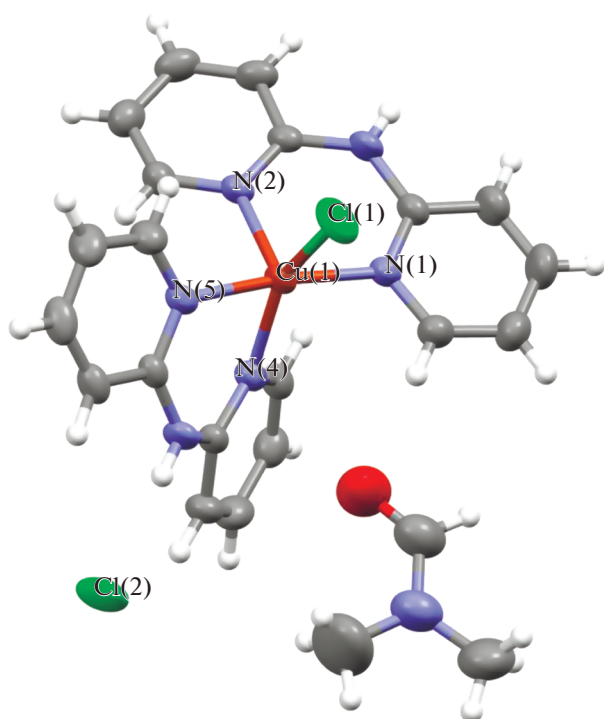


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{DMF}$ ($3 \cdot 2\text{DMF}$).

которого подобные расстояния (В)Н—Cu(II) невозможны ввиду протекания окислительно-восстановительной реакции, приводящей к восстановлению меди(II) до меди(I).

Реакции комплексообразования меди(II) в системе медь(I)/серебро(I)

Проведение реакций в системе, содержащей медь(I)/медь(II) и серебро(I), позволяет получать

соединения нетривиального строения, так как наличие нескольких металлов приводит к сложным окислительно-восстановительным процессам, происходящим в реакционном растворе, что оказывает влияние на координационное окружение атомов металлов и строение образующихся продуктов.

Для ВРА обнаружено, что изменение реагентов не приводит к образованию соединений, отличных от вышеописанного комплекса **4**. При взаимодействии комплексов $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ или $\text{Cs}[\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ с CuCl в присутствии ВРА в ацетонитриле или смеси $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$ обнаружено, что основным продуктом является комплекс **4**, но в случае $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ (реакция 4) соединение **4** выпадает совместно с комплексом $[\text{Cu}(\text{ВРА})(\text{CO}_3)]_2$, описанным нами ранее [11]. В случае $\text{Cs}[\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ (реакция 5) соединение **4** образуется селективно.

Для Віру при проведении реакции в системе медь(I)/серебро(I) взаимодействие $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ с предварительно синтезированным комплексом **1** дает смесь продуктов: трехъядерный комплекс меди(II) $\{[\text{Cu}(\text{Віру})_2]_3(\text{CO}_3)\}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, описанный нами ранее [16], и мооядерный комплекс **6** (табл. 1, реакция 6). Соединение **6** состоит из катионной части $[\text{Cu}(\text{Віру})(\text{DMF})_4]^{2+}$ и двух независимых половин аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. В отличие от описанного выше мооядерного комплекса меди(II) с ВРА состава $[\text{Cu}(\text{ВРА})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, в окружение атома меди(II) в соединении **6** входят четыре атома кислорода молекул DMF и два атома азота молекулы Віру (рис. 7).

Данные ИК-спектроскопии синтезированных комплексов 3–6

В ИК-спектрах комплексов **3–6** (табл. 3) присутствуют полосы валентных колебаний групп ВН с максимумами около 2450 см^{-1} , указываю-

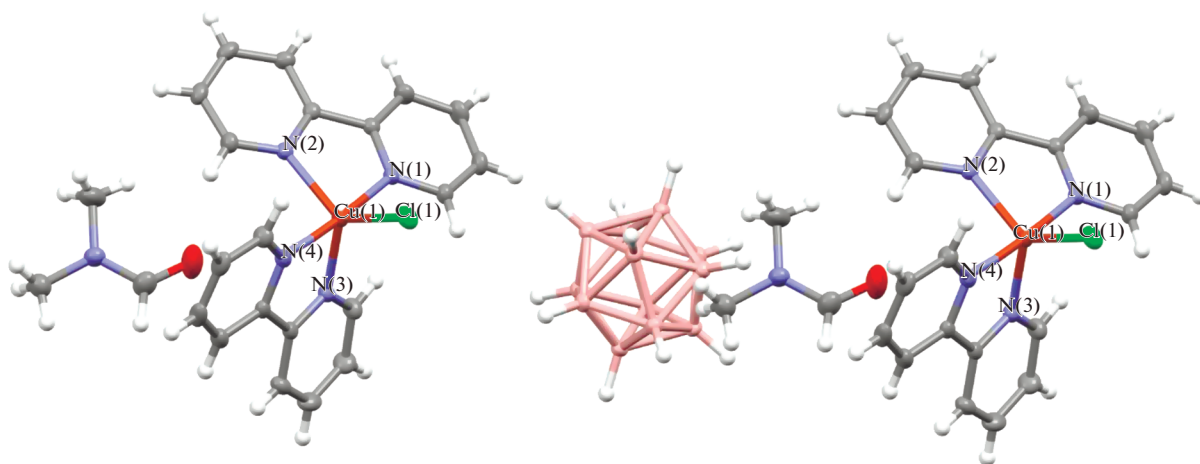


Рис. 4. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{bpa})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{DMF}$ ($2 \cdot \text{DMF}$).

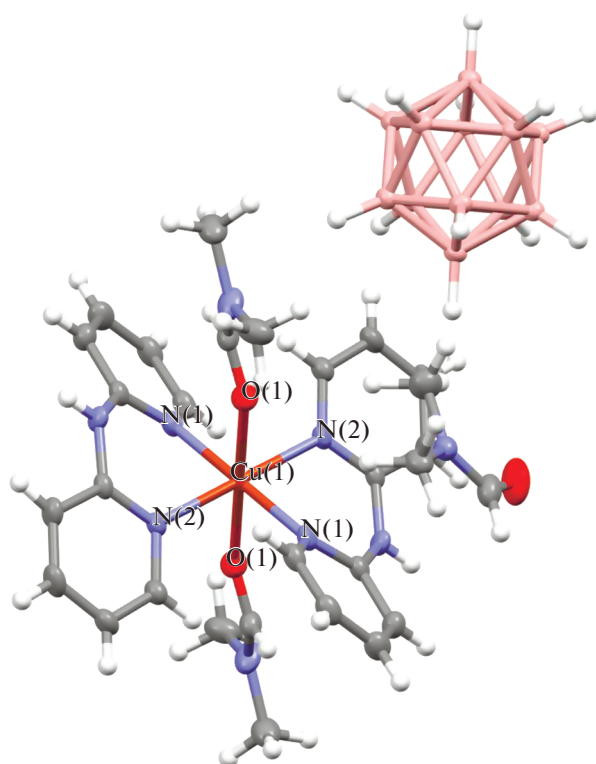


Рис. 5. Структура комплекса $[Cu(BPA)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot DMF$ (4 · DMF).

щие на положение *κлозо*-додекаборатного аниона во внешней сфере комплекса. При координации молекул азагетероциклических лигандов в спектрах соединений **3–6** наблюдается повышение значений колебательных частот $\nu(CN)$ и $\nu(CC)$ и значительное перераспределение интенсивностей полос колебаний гетероциклов в интервале $1600–700\text{ см}^{-1}$ по сравнению с таковыми в спектрах некоординированных лигандов. В ИК-спектрах соединений **4** и **5** присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям NH-групп координированных молекул ВРА (табл. 3). Кроме того, в спектрах соединений, содержащих координированные и некоординированные молекулы DMF, присутствуют полосы $\nu(CO)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы моноядерные комплексы меди(II) с азагетероциклическими лигандами L (L = Впу, ВРА) и *κлозо*-додекаборатным анионом. Показано влияние исходных реагентов и условий проведения реакций на состав и строение полученных комплексов. В качестве исходных реагентов использовали соединения меди(I), некоторые реакции проводили в системе медь(I)/серебро(I). Во всех случаях происходит окисление меди(I) до комплексов меди(II). Реакции проводили при соотношении металл : лиганд = 1 : 2, по-

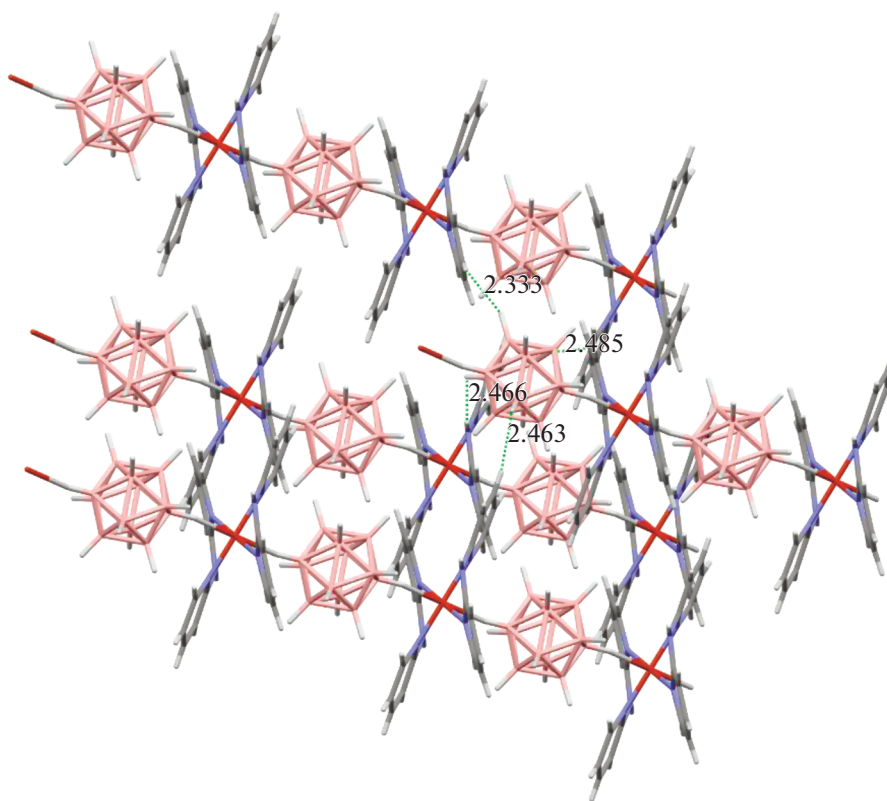


Рис. 6. Структура комплекса $[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]_n$ (5), пунктирными линиями показаны некоторые диводородные связи между анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и ВРА.

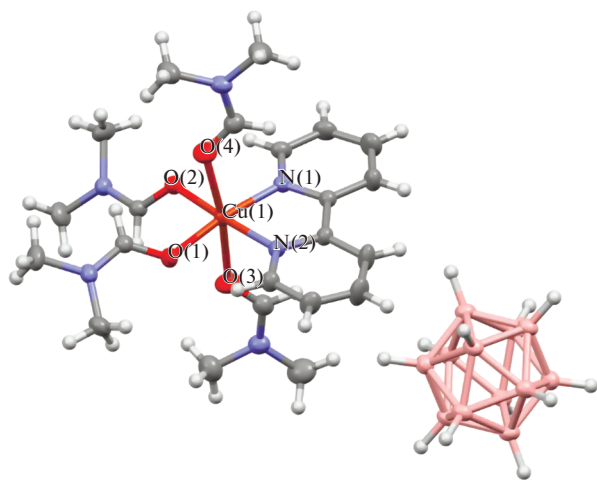


Рис. 7. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{Bipy})(\text{DMF})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (6).

этому в конечных комплексах, в которых КЧ атома меди было равно 5 или 6, в окружение металла входят не только молекулы органических лигандов, но также молекулы растворителей и присутствующих в реакционном растворе анионов (хлорид-ионов, CO_3 -группа). Получено четыре новых моноядерных комплекса меди(II) с лигандами L и анионами $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ во внешней сфере. В полимерном комплексе $[\text{Cu}(\text{BPA})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$, построенном чередованием кластерных анионов бора и моноядерного комплекса меди, обнаружены короткие контакты (B)H—Cu и разветвленная сеть водородных связей BH...HX (X = C, N) с молекулой BPA.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный эксперимент проведен И.Н. Поляковой в ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muetterties E.L., Balthis J.H. et al. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 444.
2. Muetterties E.L., Knott W.H. Polyhedral Boranes. Dekker—New York, 1968.
3. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
4. Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
5. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
6. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Polyhedron. 2016. V. 105. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.11.049>
7. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
8. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Churakov A.V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.051>
9. Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 8. P. 1158.
10. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 430. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.029>
11. Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 440. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S0012500811090035>
12. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 657. <https://doi.org/10.1134/S003602361306003X>
13. Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1527. <https://doi.org/10.1134/S0036023614010045>
14. Van N.D. Doctoral Thesis: New Salt-Like Dodecahydro-closo-Dodecaborates and Efforts for the Partial Hydroxylation of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ Anions. Institut für anorganische Chemie der Universität, Stuttgart, 2009.
15. Polyakova I.N., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Cryst. Rep. 2009. V. 54. P. 831. <https://doi.org/10.1134/S1063774509050149>
16. Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.059>
17. Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.024>
18. Greenwood N.N., Morris J.H. // Proc. Chem. Soc. 1963. V. 11. P. 338.
19. Malinina E.A., Drozdova V.V., Mustyatsa V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1723. [Малинина Е.А., Дроздова В.В., Мустяца В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 11. С. 1832.] <https://doi.org/10.1134/S0036023606110076>
20. Drozdova V.V., Malinina E.A., Belousova O.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1024. [Дроздова В.В., Малинина Е.А., Белоусова О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1105.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608070097>
21. Ochertyanova L.I., Mustyatsa V.N., Zhizhin K.Y. et al. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 2. P. 144. [Очертянова Л.И., Мустяца В.Н., Жижин К.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 2. С. 188.] <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000016088.12295.5b>
22. APEX2 (V. 2009, 5-1), SAINT (V7.60A), SADABS (2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008–2009.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.