

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С НЕЙТРАЛЬНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ В СОЕДИНЕНИЯХ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА
И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ (ОБЗОР)

© 2020 г. В. В. Авдеева^{a, *}, Е. А. Малинина^a, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 02.11.2019 г.

После доработки 02.12.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

Обобщены сведения об известных на настоящий момент комплексных соединениях меди(II) с нейтральными азотсодержащими лигандами (2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридиламин, аминокуанидин, аммиак, производные пиридинов и др.) с кластерными анионами бора, в том числе содержащими мостиковые группы OH^- , CO_3^{2-} и др. Рассмотрены моно-, ди-, три-, тетраядерные и полимерные комплексы меди(II), обсуждена геометрия координационных полиэдров меди(II), особенности строения комплексных соединений и способы их получения. В качестве противоионов выбраны кластерные анионы бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и их производные (замещенные производные, карбораны, металлокарбораны).

Ключевые слова: декагидро-клозо-декаборатный анион, додекагидро-клозо-додекаборатный анион, декахлоро-клозо-декаборатный анион, октадекагидро-эйкозаборатный анион, комплексы, медь

DOI: 10.31857/S0044457X20040029

ВВЕДЕНИЕ

Высшие полиэдрические борводородные анионы $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6-12$), а также их аналоги (карбораны и металлокарбораны [1–4]) относятся к уникальным объектам современной неорганической и элементорганической химии [5]. Особенности их геометрического и электронного строения позволяют выделить этот класс соединений в самостоятельный раздел химии бора. Элементарный бор способен образовывать полиядерные и каркасные структуры, и это свойство проявляется в огромном многообразии образуемых им боратов (производные борной кислоты, классификация которых описана в недавнем обзоре [6]) и боргидридов (кластерные анионы бора) [1–4]. Строение представителей кластерных анионов бора, рассмотренных в настоящей работе, а именно декагидро-клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и его димерного аналога октадекагидро-эйкозаборатного аниона $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, а также строение *o*-карборана представлено на рис. 1.

Изучению химической связи в кластерных анионах бора посвящено большое количество статей и обзоров как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Рассмотрение всех подхо-

дов к решению этой задачи выходит за рамки настоящей работы. Отметим, что особенности химического поведения кластерных анионов бора и их производных (кинетическая стабильность, термическая устойчивость, многообразие реакций замещения с сохранением борного остова) связаны в первую очередь с трехмерной ароматичностью этих объектов [7–9].

Наиболее изучаемыми направлениями использования кластерных анионов бора и их производных традиционно считались области науки, связанные с высокой энергоемкостью гидридных соединений бора. Позднее интерес к кластерным соединениям бора вырос вследствие высокой нейтронопоглощающей способности атома бора, поэтому кластерные анионы бора было предложено использовать для создания прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий с хорошей адгезией к различным материалам, нейтронозащитных тканей и материалов [10–12] и контрастных агентов для МРТ-диагностики [13]. Кроме того, комплексные соединения металлов с кластерными анионами бора могут использоваться как экстрагенты тяжелых металлов, прекурсоры металлоборидных соединений слож-

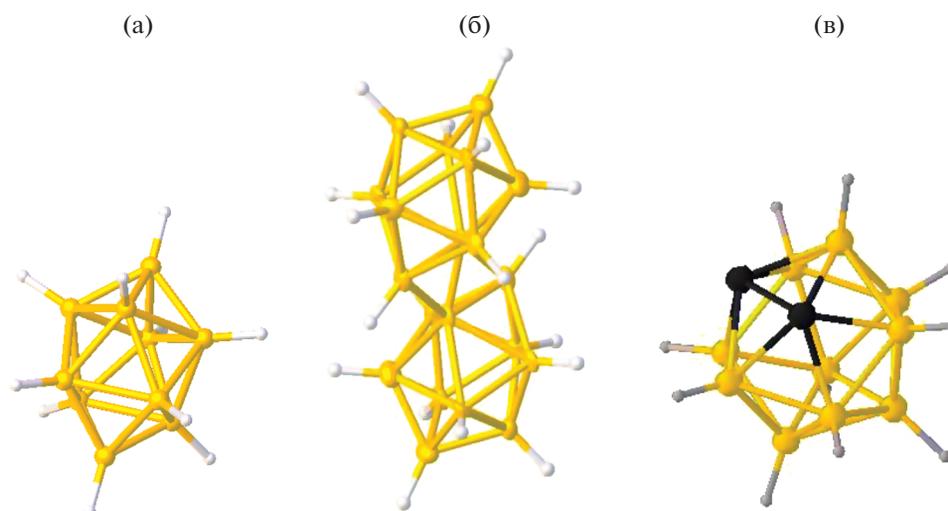


Рис. 1. Строение анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (а) и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ (б) и *o*-карборана $[C_2B_{10}H_{12}]$ (в).

ного состава, координационные полимеры, соединения с высокой энергоемкостью и т.д. [14–17].

Проблемы химии кластерных анионов бора, их строения, некоторые теоретические вопросы, физико-химические свойства, способность к замещению *экзо*-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы с сохранением борного остова описаны в недавних обзорах [18–21]. Изучение координационной способности кластерных анионов бора показало, что они образуют комплексы с металлами, которые относятся к “мягким кислотам” по Пирсону [22] (такие как медь(I), серебро(I), золото(I), свинец(II) [23, 24]), тогда как с металлами-комплексобразователями в высоких степенях окисления (например, Fe(III), Co(III)) кластерные анионы выступают в роли восстановителя, снижая степень окисления металла, а в некоторых случаях приводя к получению замещенных производных [25].

Среди металлов-комплексобразователей медь(II) изучается особенно интенсивно (см., например, работы [26–31]). Этот легко доступный и весьма распространенный металл в степени окис-

ления +2 образует огромное число комплексных соединений различного состава и строения, включая моно-, би-, три-, тетраядерные комплексы и другие многоядерные соединения, в том числе полимерные, гетеровалентные и гетерометаллические соединения. Некоторые классы комплексных соединений меди(II) и особенности их строения и магнитных свойств обобщены в недавних обзорах [32–35].

Координационная способность кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования меди(II) в настоящее время активно изучается, и те немногие сведения, которые встречаются в вышеперечисленных обзорах, не могут охватить современные результаты, связанные с решением проблем синтеза новых структур, содержащих атомы меди(II), и их физико-химических свойств.

В настоящем обзоре мы ограничились рассмотрением комплексов меди(II) с кластерными анионами бора и их производными (замещенными производными, карборанами, металлоборанами) с нейтральными N-содержащими лигандами. Чаще всего в качестве лигандов для получения комплексных соединений используют азагетероциклы 2,2'-бипиридил (Bipy), 1,10-фенантролин (Phen) и 2,2'-бипиридиламин (BPA), строение которых представлено на рис. 2. Строение других органических лигандов, описываемых в работе, представлено на рисунках соответствующих комплексов.

Отметим, что в Кембриджской базе данных CCDC [36] присутствует более 4500 соединений меди с тремя выбранными лигандами: более 2100 для Bipy, более 2200 для Phen и около 400 для BPA. Понимание основных принципов формирования комплексных соединений, разнообразия их геометрии, влияния методов синтеза на их строение

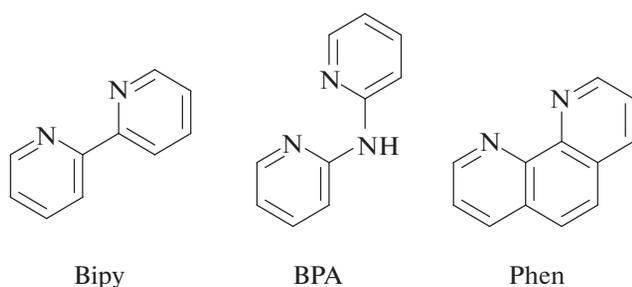


Рис. 2. Строение некоторых азагетероциклических лигандов, рассмотренных в настоящем обзоре.

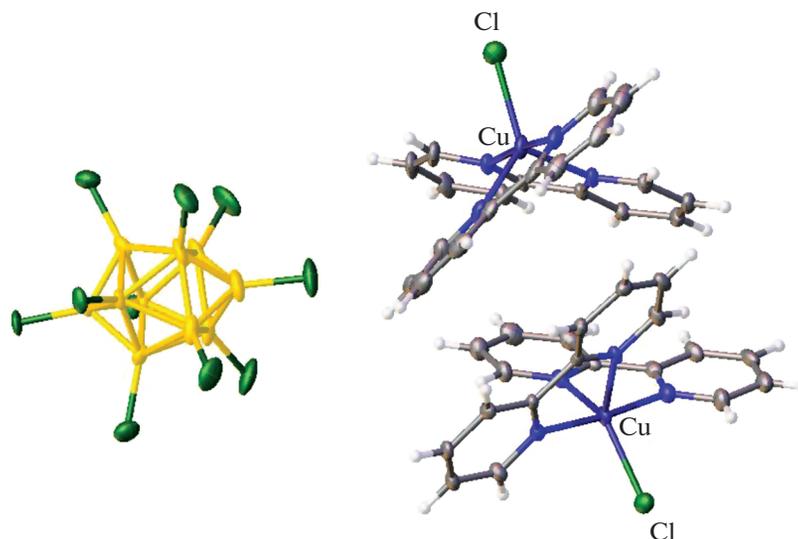


Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ (молекулы DMF не показаны).

и свойства предоставляет неограниченные возможности направленного синтеза соединений меди(II) с заданными свойствами.

В настоящем обзоре рассмотрены моно-, би-, три- и тетраядерные комплексные соединения меди(II) с кластерными анионами бора и их производными. Несмотря на то что кластерные анионы бора не образуют прямых связей с атомами меди(II), в силу природы кластерных анионов бора в структурах рассматриваемых комплексов зачастую встречаются вторичные взаимодействия $\text{Cu}^{\text{II}} \dots \text{H}(\text{B})$ с BH -группами анионов $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$, что влияет на строение соединений и может приводить к образованию полимерных структур или супрамолекулярных ассоциатов.

МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ L

В литературе описано большое число моноядерных комплексов меди(II) с нейтральными лигандами L ($\text{L} = \text{Bipy}$, BPA , Phen) различного состава и строения. В образуемых соединениях атомы меди(II) имеют КЧ = 4, 5 и 6. Моноядерные комплексы с бидентатными лигандами L можно разделить на плоскочватратные $[\text{CuL}_2]^{2+}$ (КЧ = 4), *трис*-хелатные $[\text{CuL}_3]^{2+}$ (КЧ = 6) и смешанолигандные комплексы $[\text{CuL}_x\text{L}'_y]$. В последних комплексах в качестве лиганда L' могут выступать не только бидентатные лиганды, но и галогенид-ионы, молекулы растворителя, производные халькогенов и другие N-донорные лиганды (КЧ = 4, 5, 6).

Комплексы меди(II) с КЧ = 5

Для меди(II) характерно образование комплексных соединений с КЧ = 5. В этом случае координационный полиэдр атома меди представляет собой тригональную бипирамиду или тетрагональную пирамиду. Поскольку в настоящем обзоре мы в основном рассматриваем бидентатные лиганды L, образование моноядерных комплексов с КЧ = 5 возможно в случае присутствия монодентатного лиганда L' в составе соединения (например, атома Cl^-).

Ранее методом РСА было установлено строение комплексных соединений $[\text{CuL}_2\text{Cl}][\text{An}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}$, Phen) с кластерными анионами бора $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ состава $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [37], $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{DMF}$ [38], $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ [39], $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMSO} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ [39]. В полученных соединениях атом меди(II) находится в тригонально-бипирамидальном окружении. Катионные комплексы $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^{2+}$ образуются при взаимодействии CuCl с двукратным избытком L на воздухе и выводятся из реакционных растворов с соответствующими кластерными анионами бора. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ показано на рис. 3.

Отметим, что наличие борных кластеров в соединениях меди(II) не приводит к образованию связей между атомами металла и борным кластером. Этот факт можно объяснить с позиций теории жестких и мягких оснований Пирсона: связь между BH -группой борного кластера, который относится к мягким основаниям по Пирсону, реализуется с мягкими кислотами, такими как медь(I) [23, 24], тогда как с медью(II) кластеры

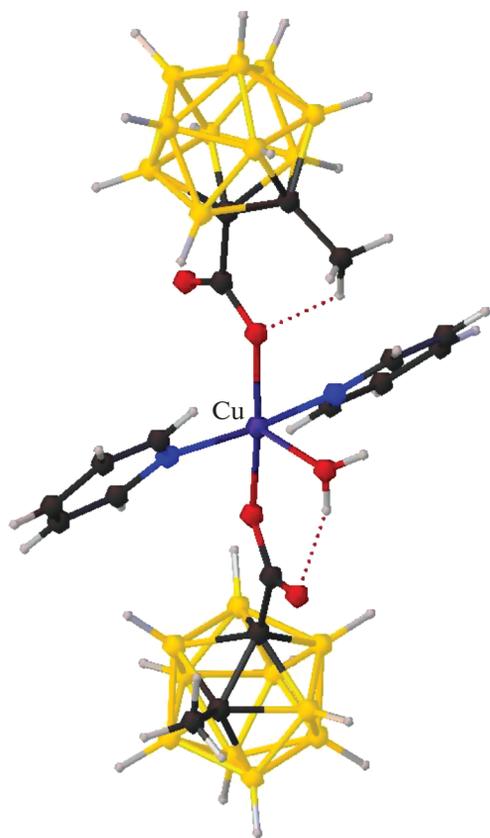


Рис. 4. Структура смешанолигандного комплекса меди $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})[1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}(1\text{-CH}_3)(2\text{-COO})]_2$.

бора либо не образуют контактов, либо участвуют в нековалентных взаимодействиях. Между тем введение кислородсодержащих функциональных групп в борный кластер приводит к образованию связей между борным кластером и атомом меди(II) за счет функциональных групп заместителя. Так, в работе [40] описан синтез и строение комплексов меди(II) с карборанилкарбоксилатным лигандом $[1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}(1\text{-CH}_3)(2\text{-COO})]^-$ и пиридином (py). Тетрагонально-пирамидальное окружение атома меди(II) образовано двумя атомами кислорода карбоксилатной группы заместителя, двумя атомами азота молекул py и атомом кислорода координированной молекулы воды, которая находится в вершине пирамиды (рис. 4). В структуре наблюдается дополнительная стабилизация за счет внутримолекулярных водородных связей.

Комплексы меди(II) с $KЧ = 6$

При $KЧ = 6$ в случае образования *трис*-хелатных комплексов координационный полиэдр вокруг атома меди(II) представляет собой октаэдр (либо искаженный октаэдр, тетрагональную бипирамиду). Среди моноядерных комплексов ме-

ди(II) с кластерными анионами бора известны *трис*-хелатные комплексы $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0.45\text{CH}_2\text{I}_2 \cdot 1.55\text{CH}_3\text{CN}$ [38], $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ [41], $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{Bipy}$ [39]. Соединения образуются при взаимодействии CuSO_4 и трехкратного избытка лиганда L (Bipy или Phen) в присутствии кластерного аниона. Если снизить соотношение L : Cu до 2 : 1 или 1 : 1, образуются смешанолигандные комплексы $[\text{Cu}(\text{BPA})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{DMF}$ и $[\text{Cu}(\text{Bipy})(\text{DMF})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [37], в которых внутренняя координационная сфера металла достраивается молекулами растворителя. Комплексы состоят из катионных комплексов меди(II) октаэдрической геометрии и соответствующих кластерных анионов бора. Для перхлорированного аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ изучено строение $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 5) [39]. В отличие от других представленных соединений меди(II), в этом соединении присутствует по два кристаллографически неэквивалентных катиона $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ и аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и четыре молекулы ацетонитрила (рис. 5). Кластерный анион бора не влияет на строение катионной части и выступает в качестве противоиона.

Катионный комплекс $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$ присутствует в составе соединения с металлокарбораном $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, которое получено при взаимодействии водных растворов соли меди(II) с раствором Phen в ацетатном буфере в присутствии металлокарборана $\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [42] (рис. 6). Позднее авторы провели низкотемпературное исследование соединения методом РСА и уточнили его структуру [43].

Кроме того, комплекс $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$ входит в состав гетеровалентных смешанокатионных соединений меди(I)/меди(II) с кластерными анионами бора общей формулы $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2]_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Phen})_3][\text{B}_n\text{H}_n]_2$ ($n = 10$ [44], 12 [38]), которые образуются при взаимодействии соли меди(I) с Phen в ацетонитриле в присутствии кластерного аниона бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ или $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Методом РСА установлено, что соединения изоструктурны и состоят из комплексных катионов меди(II) состава $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (октаэдрическое окружение меди), меди(I) состава $[(\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2)]^+$ (тетраэдрическое окружение меди) и кластерного аниона бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ или $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ соответственно.

Комплексы меди(II) с $KЧ = 4 + 2$

Для меди характерно получение комплексных соединений, в которых происходит искажение координационного полиэдра (октаэдра) и его вытягивание вдоль аксиальной оси. Обычно это явление наблюдается, если лиганды, образующие плоскоквадратное окружение атома меди, и акси-

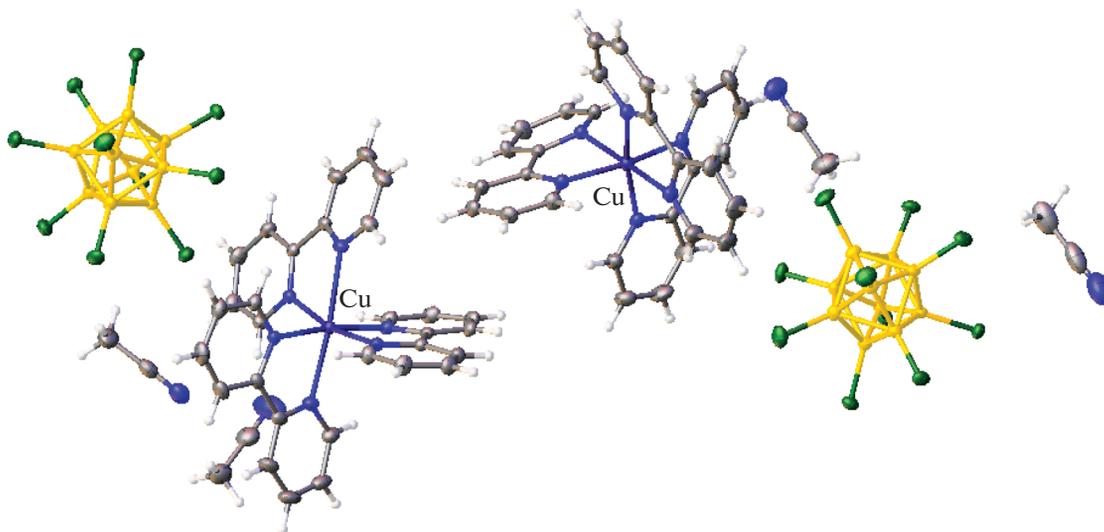


Рис. 5. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{Виру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

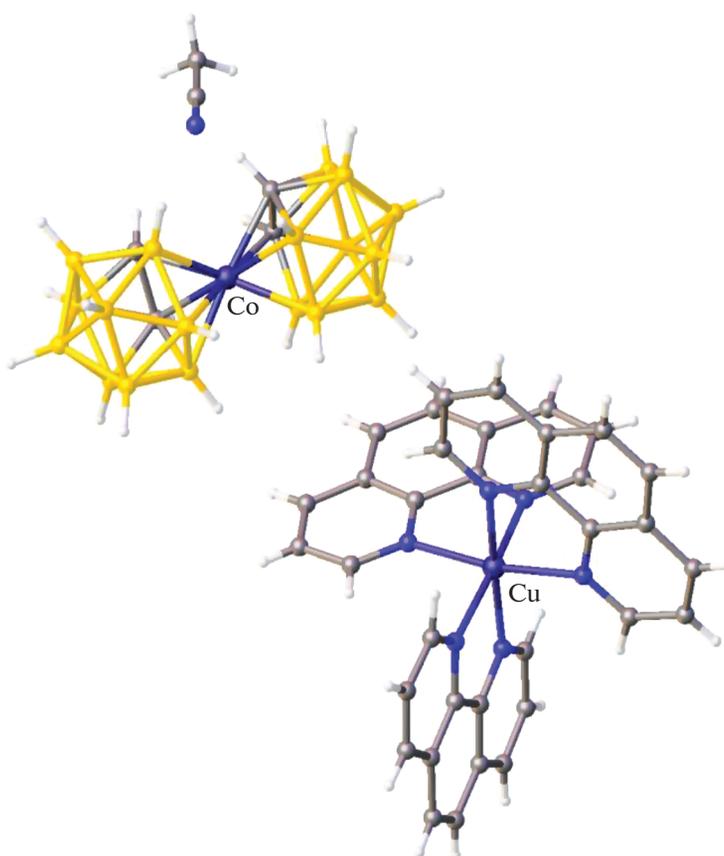


Рис. 6. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

альные лиганды имеют разную природу. Подобного рода комплексы получены для ряда соединений с кластерными анионами бора. Для аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$

описано соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (рис. 7) [39], в котором медь находится в плоско-квадратном окружении, образованном молекула-

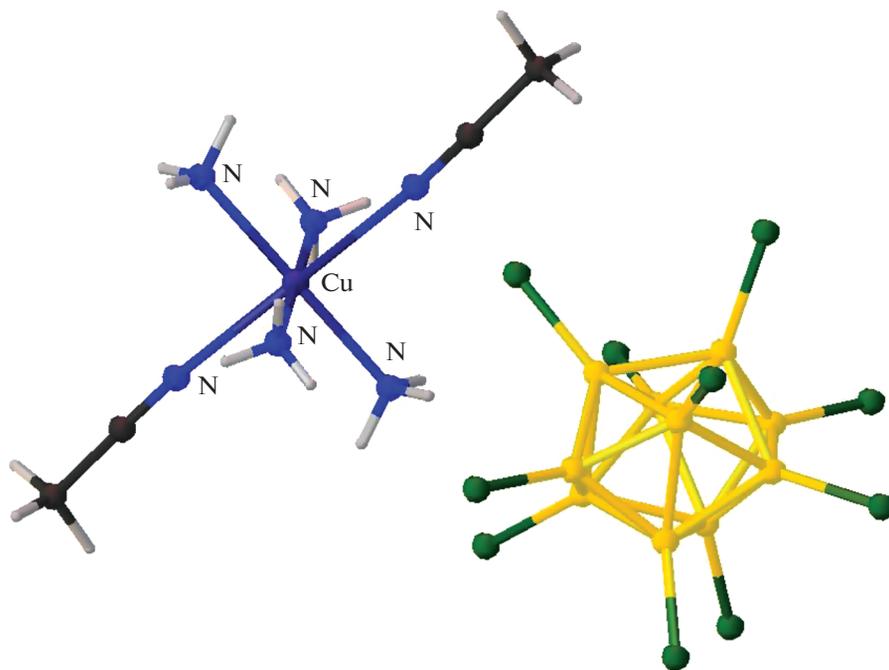


Рис. 7. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

ми аммиака, а молекулы ацетонитрила достраивают координационную сферу атома меди до 4 + 2. Комплекс получен при взаимодействии ацетата меди(II) и аммиака в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ в присутствии соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

Для фенантролинилзамещенного 1,2-клогокарборана получен комплекс меди(II) с гексафторацетилацетонатными лигандами $\{[1\text{-Phen-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\text{Cu}(\text{Hfasc})_2\}$, в котором окружение меди образовано атомами азота фенантролинового заместителя и четырьмя атомами кислорода двух ацетилацетонатных лигандов. Расстояния $\text{Cu}\dots\text{O}$ и $\text{Cu}\dots\text{N}$ в плоскости квадрата составляют 1.9641(17)–1.9494(17) и 1.9997(2) Å соответственно, тогда как расстояния $\text{Cu}\dots\text{O}$ и $\text{Cu}\dots\text{N}$ в аксиальном направлении составляют 2.2902(18) и 2.643 Å (рис. 8) [45].

Среди комплексов меди(II) с замещенными производными кластерных анионов бора описан комплекс $[\text{Cu}(\text{BPA})_2(\text{NCCN}_2)]_2[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{BPA}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный при взаимодействии $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ с лигандом ВРА в ацетонитриле при проведении реакции на воздухе при низкой температуре (-20°C) [46, 47]. В роли заместителя в борном кластере выступает азатероциклический лиганд L, участвующий в реакции комплексообразования. Установлено, что замещенное производное $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{BPA}]^-$ (рис. 9) находится во внешней сфере смешанолигандного моноядерного катионного комплекса $\text{Cu}(\text{II})$. Атом меди находится в плоскоквадратном окружении, образованном

молекулами хелатирующих лигандов ВРА, а молекулы ацетонитрила достраивают координационную сферу металла до 4 + 2.

Достраивание координационной сферы металла может происходить за счет взаимодействий с ВН-группами кластерных анионов бора. При этом моноядерные комплексы меди(II) в плоскоквадратном окружении за счет вторичных взаимодействий между атомами меди(II) и ВН-группами кластерных анионов бора образуют полимерные цепи. На рис. 10а представлено строение полимерного комплекса $\{[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ [44], полученного при взаимодействии CuSO_4 и избытка Phen в присутствии соли *клого*-декаборатного аниона в системе $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что атомы $\text{Cu}(\text{II})$ находятся в плоскоквадратном окружении, образованном двумя молекулами Phen, а анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ достраивают КЧ атома меди(II) до 4 + 2. Каждый *клого*-декаборатный анион координирует два атома меди(II), соединяя фрагменты $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ в бесконечные цепи. Расстояния $\text{Cu}\dots\text{B}$ и $\text{Cu}\dots\text{N}$ составляют 3.545(17) и 2.85(19) Å соответственно.

Аналогичный комплекс получен для *клого*-додекаборатного аниона $\{[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ [38] (рис. 10б). Атом меди координирует четыре атома азота двух молекул Phen. Координационный полиэдр атома меди(II) дополнен двумя атомами водорода ВН-групп аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, образуя слабые взаимодействия $\text{B}(1)\text{--H}(1)\dots\text{Cu}$ ($\text{H}\dots\text{Cu}$ 2.85 Å, $\text{B}\dots\text{Cu}$ 3.765(7) Å, угол BNCu 131°), кото-

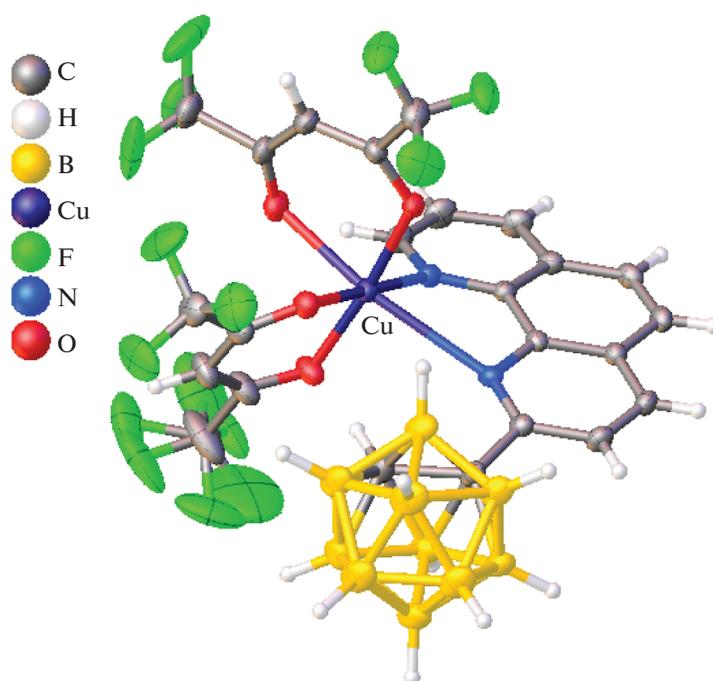


Рис. 8. Строение комплекса $\{[1\text{-Phen-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\text{Cu}(\text{Hfac})_2\}$.

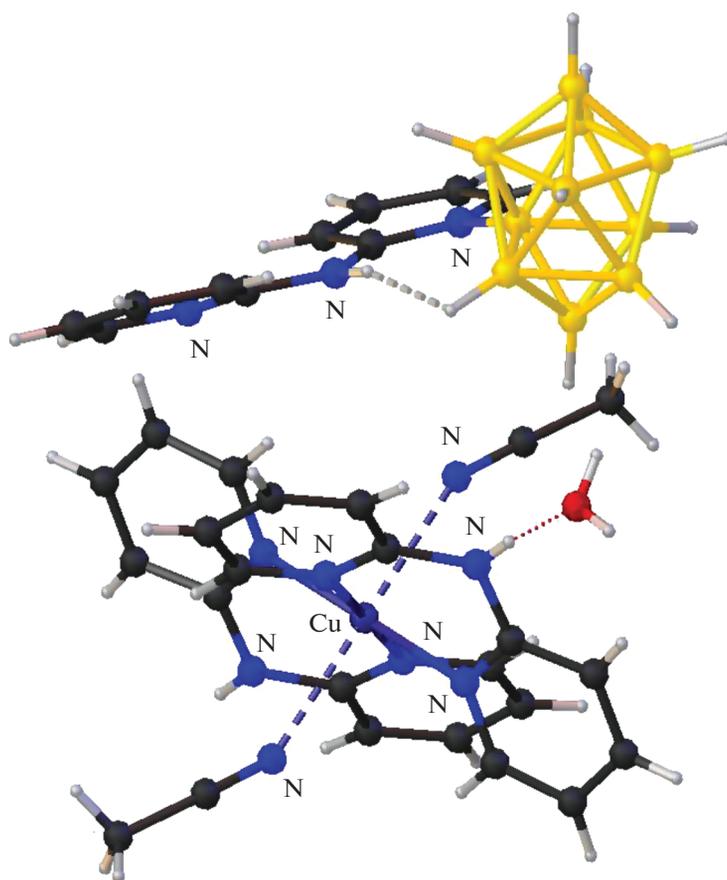


Рис. 9. Строение смешанолигандного моноядерного комплекса меди $[\text{Cu}(\text{BPA})_2(\text{NCCH}_3)_2][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{BPA}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

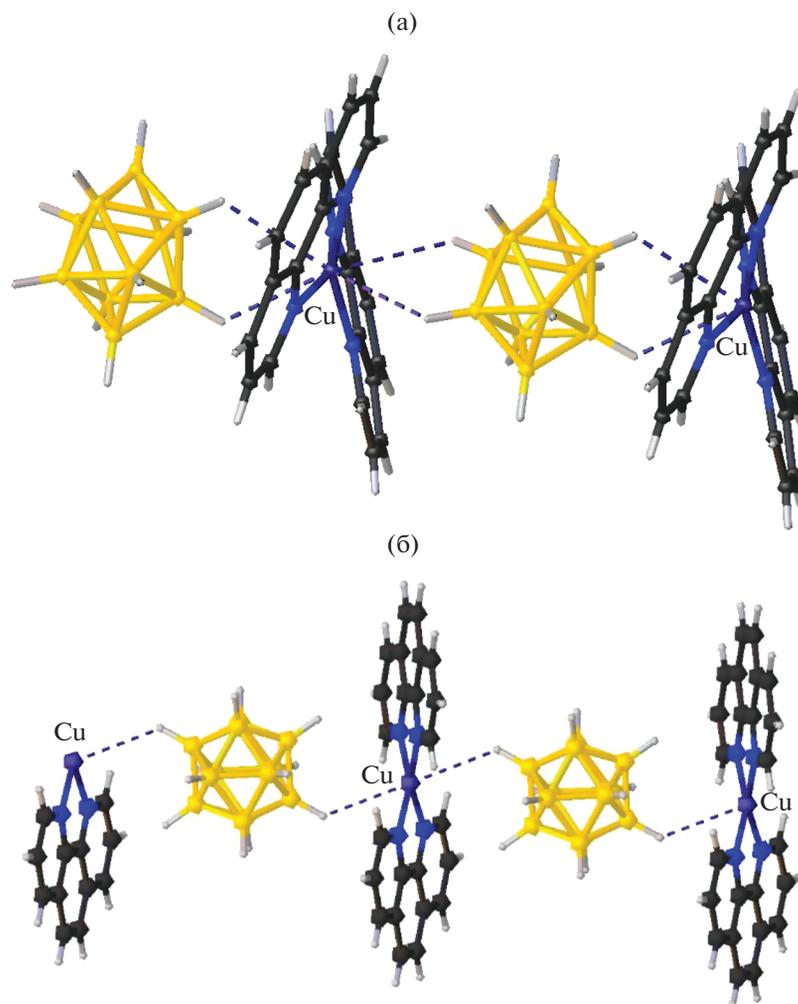


Рис. 10. Фрагмент структур полимерных комплексов $\{[Cu(Phen)_2][B_{10}H_{10}]\}_n$ (а) и $\{[Cu(Phen)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ (б).

рые связывают катионы и анионы в полимерные цепи. Отметим, что для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ получен аналогичный полимерный комплекс меди(II) с лигандом ВРА состава $[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]_n$ [38], имеющий сходное строение.

Аналогичные вторичные связи обнаружены в полимерном комплексе меди(II) с аминогуанидином (Agu) и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 11). При взаимодействии $(HAgu)_2[B_{12}H_{12}]$ с $CuSO_4$ в воде получен полимерный комплекс сложного состава $\{[Cu_{0.61}H_{0.78}(Agu)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ [48]. Структура соединения построена из сокристаллизующихся соединений $[Cu(Agu)_2][B_{12}H_{12}]$ и $(HAgu)_2[B_{12}H_{12}]$. Плоскоквадратное окружение атома $Cu(II)$ образуют атомы N(1) и N(4) двух молекул органического лиганда Agu, замыкающих пятичленные хелатные циклы. В структуре комплексные катионы $[Cu(Agu)_2]^{2+}$ и анионы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ за счет взаимодействий $Cu...N(1)$ между атомами меди(II) и ВН-группами объединены в полимерные цепи. Кроме

того, между катионами и анионами осуществляются многочисленные вторичные взаимодействия $(N)H...N(B)$, формирующие трехмерный каркас. Таким образом, образование комплекса $[Cu_{0.61}H_{0.78}(Agu)_2][B_{12}H_{12}]$ можно рассматривать как результат изоморфного замещения двух ионов H^+ на один ион меди Cu^{2+} .

Комплексы меди(II) с КЧ = 4

Примеров комплексных соединений меди(II) в плоскоквадратном окружении с нейтральными органическими лигандами и кластерными анионами бора в качестве противоионов в базе данных CCDC сравнительно немного. Это обусловлено тенденцией атома меди(II) достраивать координационную сферу до более высоких значений КЧ = 5 или 6, которые рассмотрены выше. Реализация КЧ = 4 происходит в случае стерических затруднений, не позволяющих атому меди(II) до-

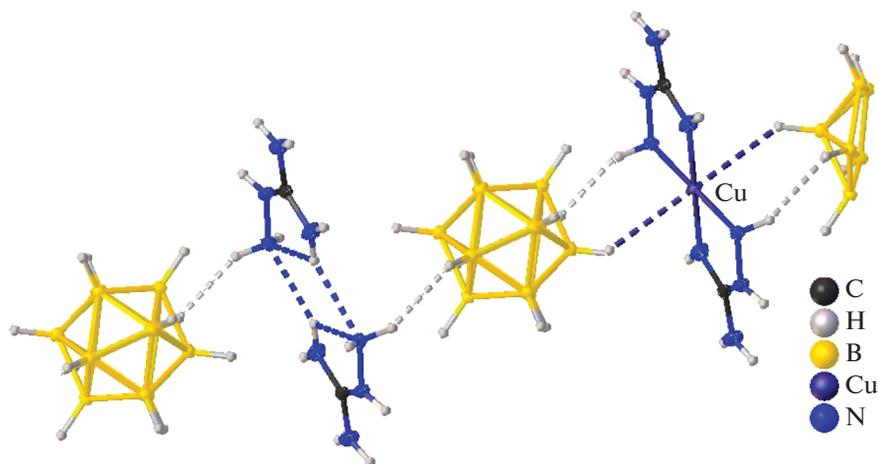


Рис. 11. Фрагмент структуры $\{[\text{Cu}_{0.61}\text{H}_{0.78}(\text{Agu})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$.

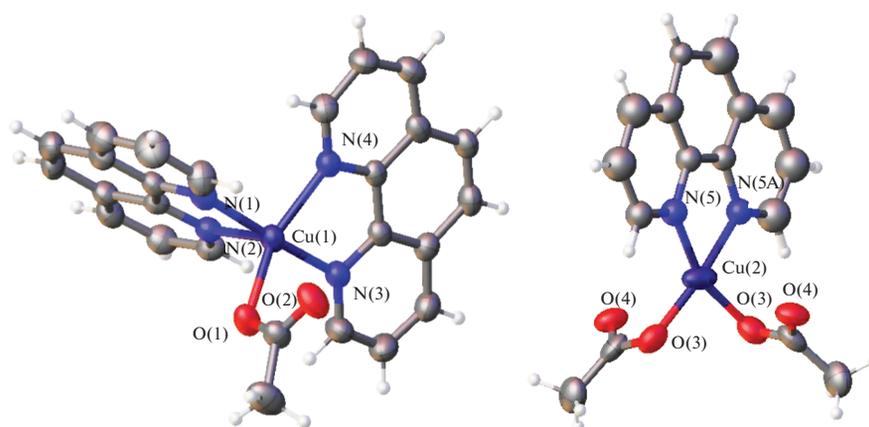


Рис. 12. Молекулярная структура катионных комплексов меди в составе соединения $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot [\text{Cu}(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$.

строить координационную сферу до более высокого КЧ.

В литературе известно смешанокатионное соединение меди(II)/меди(II) с анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в качестве противоиона $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot [\text{Cu}(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ [49]. Это соединение состоит из нейтрального комплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, в котором атом меди(II) находится в плоскоквадратном окружении, построенном молекулой Phen и ацетатными группами, и катионного комплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^+$, в котором медь находится в тригонально-бипирамидальном окружении, образованном двумя молекулами Phen и ацетатной группой. Вид обоих комплексов меди в составе соединения представлен на рис. 12.

Для карборанов описан комплекс меди(II) с замещенным производным карборана и 2,6-ди-

метилпиридином (рис. 13) [40, 50]. Плоскоквадратное окружение меди(II) образовано атомами азота органического лиганда ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.022 Å) и атомами кислорода карбоксилатной группы ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.942 Å). В структуре можно отметить образование внутримолекулярных водородных связей. Аналогичный комплекс для незамещенного пиридина описан в работе [51].

Авторам [52] удалось синтезировать комплекс меди(II), содержащий производное тетрабензопорфирина с *o*-карбораном (рис. 14). Полученное соединение растворяется в воде и, как оказалось, нетоксично по отношению к клеткам фибробластов легких хомяка V79. Аналогичный комплекс меди(II) получен авторами [53] с производным порфирина, содержащим фенильное производное *o*-карборана. В обоих комплексах медь(II) находится в вынужденном плоскоквадратном окружении.

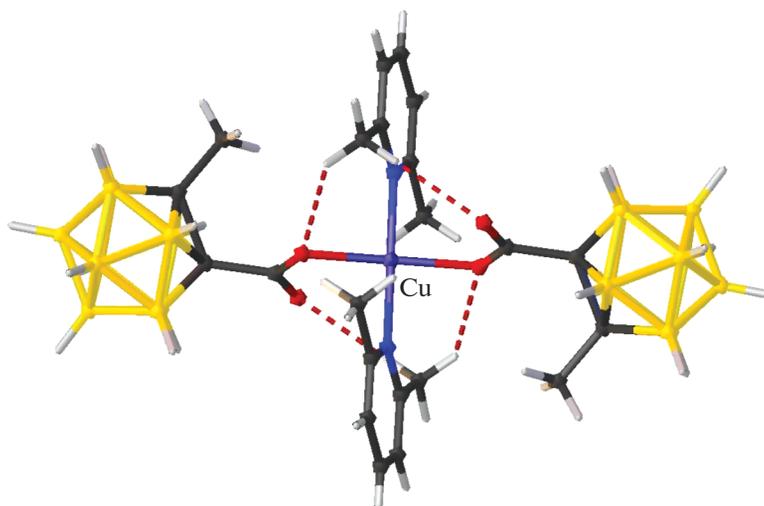


Рис. 13. Строение комплекса $[\text{Cu}[1\text{-CH}_3\text{-2-COO-1,2-клозо-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2(o\text{-(CH}_3)_2\text{Py)}_2]$.

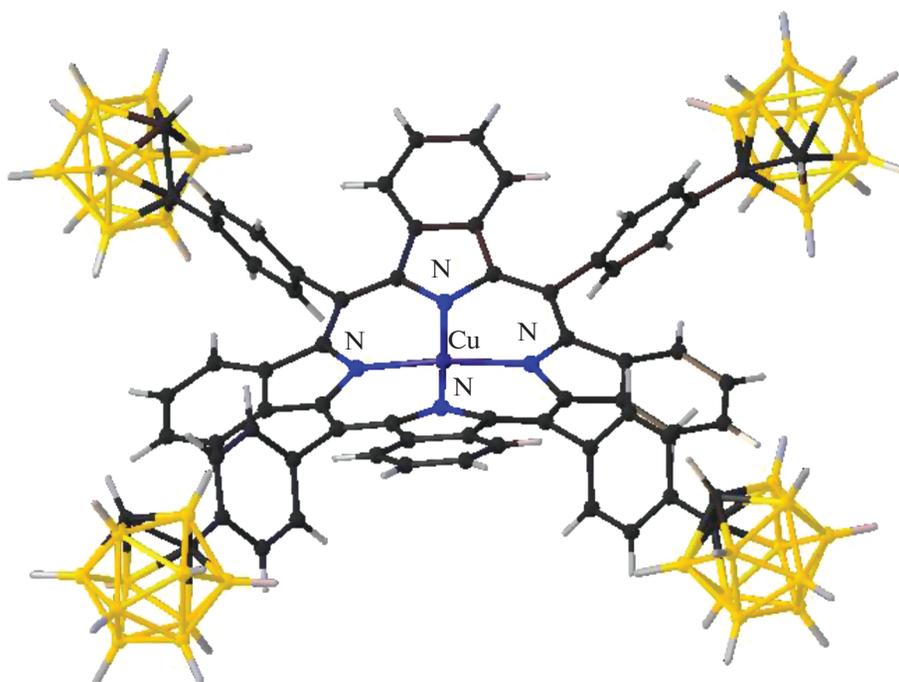


Рис. 14. Строение комплекса меди(II) с карборанилпорфирином.

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ L

Биядерные комплексы меди(II) с нейтральными лигандами L и кластерными анионами бора в качестве противоионов представлены комплексами меди(II) с одной, двумя, тремя и четырьмя мостиковыми группами. При этом КЧ атома меди равно 5 или 6, координационный полиэдр вокруг атома меди представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду или тригональную бипи-

рамиду (КЧ = 5) либо октаэдр или тетрагональную бипирамиду (КЧ = 6).

Биядерные комплексы меди(II) с одной мостиковой группой

Для кластерных анионов бора синтезированы биядерные комплексы меди с мостиковой CO_3 -группой $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]^{2+}$ и кластерными анионами бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в качестве

противоионов [44, 54, 55]. В силу особенностей строения мостиковая CO_3 -группа может по-разному координироваться к атомам меди, приводя к реализации изомеров с *анти,анти*- и *анти,син*-конфигурацией в катионном комплексе.

Для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ подобраны условия селективного синтеза комплексов с *анти,анти*- и *анти,син*-конфигурацией мостиковой CO_3 -группы. Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF}$ и $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2.5\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [54] получены в результате окисления меди(I) при взаимодействии комплекса меди(I) $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ и Phen на воздухе в смеси $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$ или $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ соответственно. Источником CO_3 -группы являлся CO_2 воздуха. Катионная часть комплексов содержит *анти,анти*- (для системы $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$, рис. 15а) или *анти,син*- (для системы $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$, рис. 15б) изомеры соответственно. Комплекс с *анти,анти*-конфигурацией мостиковой CO_3 -группы [44] синтезирован также в виде сольвата $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 3.5\text{DMF} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ в результате направленного синтеза из предварительно полученного комплекса меди(II) состава $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{Cl}_2$, содержащего CO_3 -группу в *анти,анти*-конфигурации. В комплексах основными структурными элементами являются димерные комплексные катионы $[(\text{Phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-CO}_3)\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ и анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. В структурах ион CO_3^{2-} служит мостиком между двумя комплексами $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$. Расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в димерах с *анти,син*-конфигурацией (4.441 Å) существенно короче, чем в димерах с *анти,анти*-конфигурацией (5.288 Å), что приводит к существенному различию в свойствах. По данным ЭПР, атомы $\text{Cu}(\text{II})$ в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2.5\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с *анти,анти*-конфигурацией CO_3 -группы проявляют себя как индивидуальные “мономерные” комплексы, не связанные какими-либо обменными взаимодействиями. Спектр ЭПР соединения $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF}$ с *анти,син*-конфигурацией CO_3 -группы имеет признаки, присущие спектрам обменно-связанных димеров, включая “запрещенный” переход в “половинном” магнитном поле. При снижении температуры от 300 до 2 К магнитный момент, рассчитанный на один атом меди, снижается от 1.65 до 1.36 М.Б., что свидетельствует о слабом магнитном взаимодействии атомов меди. На основании данных ЭПР и магнитной восприимчивости [44] сделан вывод о наличии слабого магнитного взаимодействия атомов меди в комплексе с *анти,син*-конфигурацией CO_3 -группы.

Для *клозо*-додекаборатного аниона получены аналогичные катионные комплексы меди(II) с *анти,анти*-конфигурацией мостиковой CO_3 -

группы $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{Bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{Bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{Phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [55]. Комплексы содержат биядерные катионные комплексы $[(\text{CuL}_2)_2(\mu\text{-CO}_3)]^{2+}$ с мостиковыми CO_3 -группами ($\text{L} = \text{Bipy}$ и Phen), анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и молекулы растворителей. В окружение атомов Cu входят четыре атома N двух молекул L и атом кислорода мостикового карбонатного аниона. Полиэдры атомов меди представляют собой искаженные вытянутые квадратные пирамиды с атомом азота в апикальной вершине. Расстояния $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(2)$ в катионном комплексе с Phen (5.107 Å) существенно короче, чем в комплексах с Bipy (5.460 и 5.361 Å).

Биядерные комплексы меди(II) с двумя мостиковыми группами

Среди биядерных комплексов меди с кластерными анионами бора описаны комплексы с двумя мостиковыми OH -группами. Комплекс меди(II) с лигандом ВРА состава $[\text{Cu}_2(\text{ВРА})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ получен при взаимодействии $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ с ВРА на воздухе в ацетонитриле [46]. Комплекс построен из димерных катионных комплексов $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})\text{ВРА}]_2^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (рис. 16). Комплексный катион имеет уплощенное центросимметричное строение. Расстояние $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(1')$ в димере составляет 2.9180(14) Å. Окружение атома Cu^{2+} в форме искаженного квадрата образуют два атома N молекулы ВРА и атомы O двух групп OH^- . Атомы $\text{H}(2)$ и $\text{H}(4)$ аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ образуют с атомами меди(II) контакты длиной 2.73 и 2.63 Å, достраивая координацию атома Cu^{2+} до 4 + 2. Взаимодействия $\text{Cu}\dots\text{H}(\text{В})$ объединяют катионы и анионы в цепочки. NH -группы молекул ВРА вовлечены во взаимодействия с ВH -группами кластерного аниона бора, которые формируют в структуре слои.

Для фенантролинилзамещенного 1,2-*клозо*-карборана получен биядерный комплекс меди(II) с гексафторацетилацетонатными лигандами и трифторацетатным мостиком $\{[1\text{-Phen-1,2-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\text{Cu}(\text{Hfac})(\text{CF}_3\text{COO})\}_2$, строение которого показано на рис. 17. Соединение представляет собой биядерный комплекс, в котором в окружение каждого металла входят атомы азота молекулы фенантролинового заместителя при карборане, атомы кислорода молекул гексафторацетилацетоната и атомы кислорода двух трифторацетатных групп, которые выступают в роли мостиковых лигандов [45].

Биядерный комплекс меди(II) получен для замещенного карборана $[\text{Cu}[1\text{-CH}_3\text{-2-(Ph-C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{)}\text{-1,2-}\text{клозо-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{]}_2\text{Cl}_2]$, который в качестве заместителя содержит молекулу аза-производного 2,2'-би-

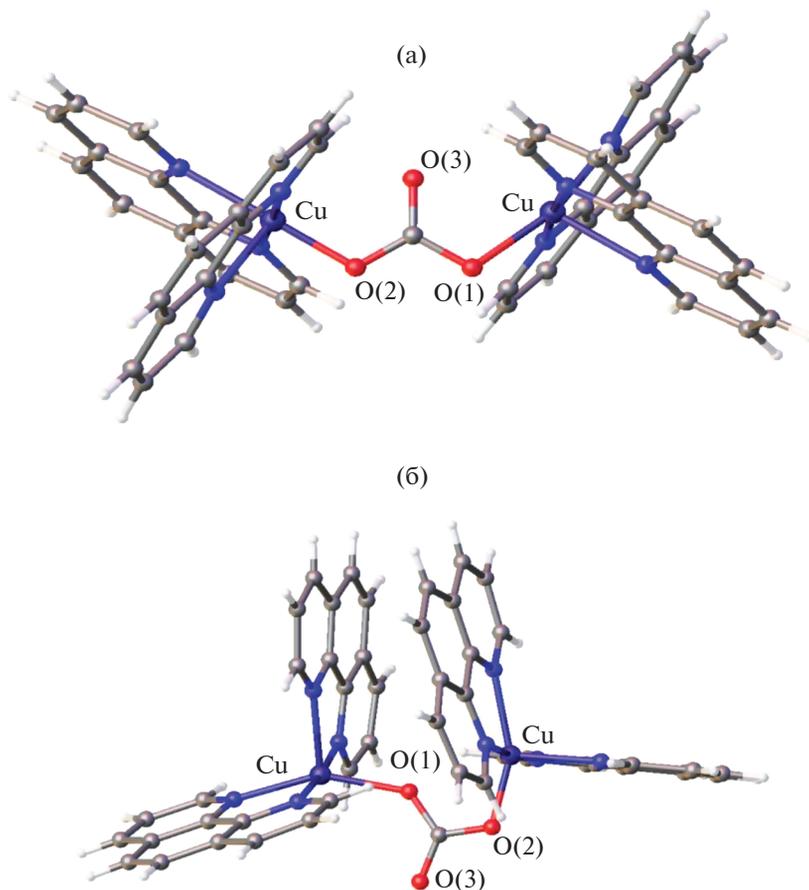


Рис. 15. Строение комплексного катиона $[(\text{Phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-CO}_3)\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ в димерах $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]^{2+}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF}$ (а) и $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]^{2+}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2.5\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) с *анти,анти*- и *анти,син*-конфигурацией мостиковой CO_3 -группы соответственно.

пиридила (рис. 18) [56]. Полученное соединение представляет собой димер, координационный полиэдр металла — плоскочватратная пирамида, которая образована атомами азота лиганда, двумя атомами хлора, связанными с атомом меди, и координированным атомом хлора соседнего монономерного фрагмента. Замещенный карборан выступает в роли нейтрального хелатирующего лиганда.

Биядерные комплексы меди(II) с тремя мостиковыми группами

Примером биядерного комплекса меди(II) с тремя мостиковыми группами и нейтральными лигандами L является комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-OH})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [48], который получен из системы, содержащей ацетат меди(II), Phen и соль кластерного аниона бора $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. Комплекс получен в ходе длительного кипячения реагентов в DMSO (рис. 19). В полученном катионном комплексе $[(\text{Cu}(\text{Phen})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2))_2(\mu\text{-$

$\text{OH})]^{+}$ координационный полиэдр каждого атома меди представляет собой квадратную пирамиду, образованную атомами кислорода OH- и $\text{CH}_3\text{COO-}$ групп и атомами азота молекулы Phen с атомом O(2) в вершине пирамиды, тогда как атом Cu(1) сдвинут от основания пирамиды N_2O_2 на 0.242(3) Å. Расстояние Cu—O с атомом кислорода гидроксогруппы составляет 1.903(3) Å, соответствующее расстояние для двух ацетатных групп составляет 1.961(4) и 2.166(4) Å. Расстояние Cu...Cu равно 3.234(2) Å, угол CuOCu 116.1(3)°.

Биядерные комплексы меди(II) с четырьмя мостиковыми группами

Среди биядерных комплексов меди(II) получен ряд соединений с производным *орто*-дикарборана [1- CH_3 -2- CO_2H -1,2-*клозо*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$] и замещенными производными пиридина (L = Py, *p*- CF_3 -Py, *p*- CH_3 -Py, Pz и 4,4'-ViPy), которые выступают в качестве нейтральных терминальных лигандов [40, 50]. Взаимодействие солей меди(II) и дикар-

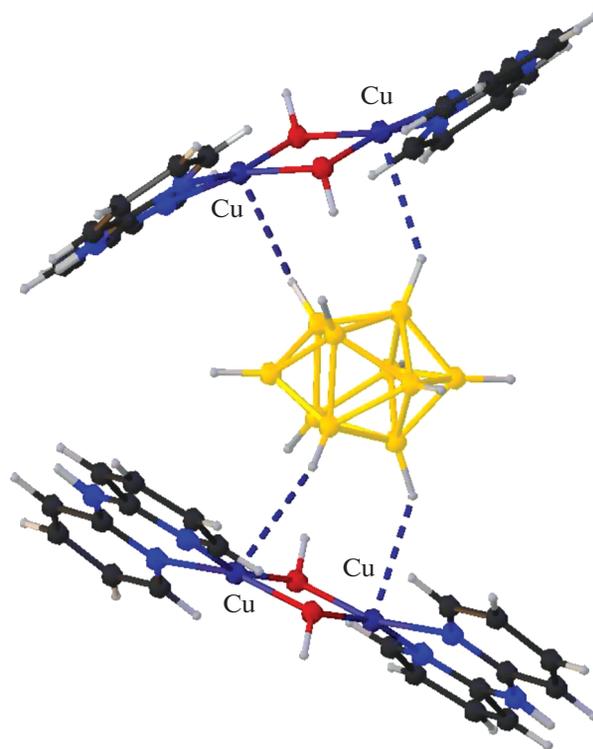


Рис. 16. Фрагмент структуры комплекса $[\text{Cu}_2(\text{BPA})_2(\mu\text{-OH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$.

борана при комнатной температуре с лигандами L приводит к получению ряда структурно подобных биядерных комплексов Cu(II) состава $[\text{Cu}_2[1\text{-CH}_3\text{-2-COO-1,2-клозо-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_4\text{L}_2]$ (структура комплекса с $\text{L} = p\text{-CH}_3\text{-Ph}$ представлена на рис. 20). В этом случае атомы меди связаны четырьмя мостиками, образованными производными дикарборана. Координационный полиэдр атома меди(II) представляет собой квадратную пирамиду, КЧ = 5.

ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ L

Единственный трехъядерный комплекс меди(II), содержащий кластерный анион бора в качестве противоиона, представляет собой соединение $[\text{Cu}_3(\text{Bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 4.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое содержит мостиковую CO_3 -группу [57]. Соединение получено при взаимодействии $[\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с хлоридом меди CuCl и лигандом Bipy при проведении реакции на воздухе в DMF. Соединение построено из трехъядерного катионного комплекса $[\text{Cu}_3(\text{Bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)]^{4+}$, аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и сольватных молекул растворителей (DMF и воды) (рис. 21). Каждый атом O мостикового карбонатного аниона связан с одним атомом меди(II) за счет $\mu_3\text{-}\eta^1\eta^1\eta^1$ -координации. Катион имеет *син,анти*-конфигурацию по отношению ко

всем связям C—O. Расстояния Cu—Cu в трехъядерном комплексе составляют 4.663, 4.666 и 4.888 Å. Пятикоординационное окружение атомов Cu(1), Cu(2) и Cu(3) состоит из четырех атомов N молекул Bipy и атома O карбонатной группы. По форме искаженные полиэдры атомов Cu(1) и Cu(3) ближе к тетрагональным пирамидам соответственно с атомами N(4) и N(12) в апикальных вершинах. Полиэдр атома Cu(2) лучше всего аппроксимируется тригональной бипирамидой с атомами N(5) и N(8) в апикальных вершинах.

Согласно Кембриджскому банку структурных данных [36], описаны кристаллические структуры шести соединений, которые содержат аналогичный катионный комплекс меди(II) $\text{Cat} = [\text{Cu}_3(\text{Bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)]^{4+}$: $\text{Cat}(\text{BF}_4)_4 \cdot \text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [58], $\text{Cat}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [59], $\text{Cat}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [60], $\text{Cat}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [60], $\text{Cat}(\text{F}_3\text{CSO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [61], и $\text{Cat}(\text{PF}_6)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [60]. В соединениях $\text{Cat}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cat}(\text{PF}_6)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбонатный лиганд связан с атомами меди $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^2\eta^2$ - и $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1\eta^1$ -способами. В остальных четырех соединениях способ координации такой же, как и в рассматриваемом соединении с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. В катионных комплексах меди(II) всех перечисленных соединений форма двух полиэдров CuON_4 лучше всего аппроксимируется тетрагональной пирамидой, а третьего — триго-

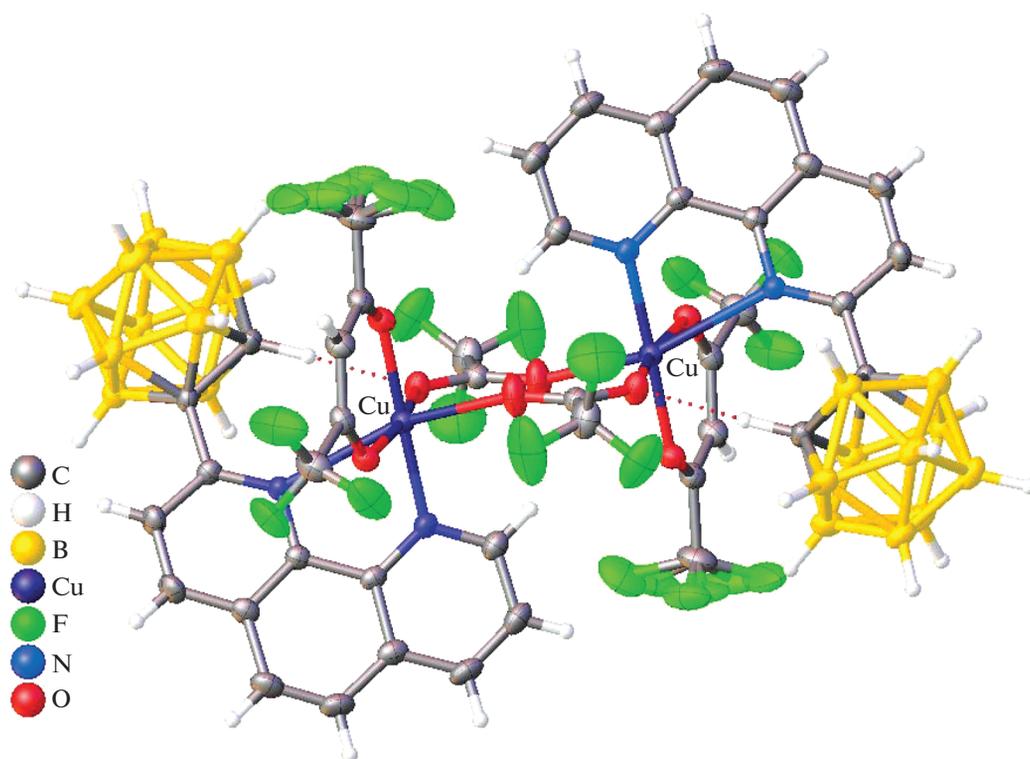


Рис. 17. Строение комплекса меди $\{[1\text{-Phen-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\text{Cu}(\text{Hfac})(\text{CF}_3\text{COO})\}_2$.

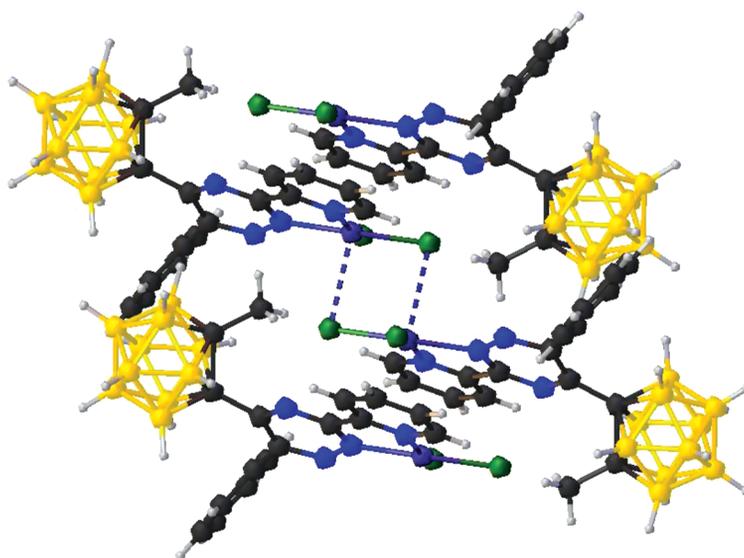


Рис. 18. Фрагмент структуры димера $[\text{Cu}\{1\text{-CH}_3\text{-}2\text{-(Ph-C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{)-}1,2\text{-клиззо-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}_2\text{Cl}_2]$.

нальной бипирамидой. Отметим, что для Phen известен аналогичный трехъядерный катионный комплекс меди(II) $[\text{Cu}_3(\text{Phen})_6(\mu_3\text{-CO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [61]. В комплексном катионе $[\text{Cu}_3(\text{Phen})_6(\mu_3\text{-CO}_3)]^{4+}$ все три сильно искаженных полиэдра CuON_4 аппроксимируются тригональной бипирамидой.

ТЕТРАЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ L

Можно выделить ряд основных методов, которые авторы используют для синтеза тетраядерных комплексов меди с органическими лигандами L. Как правило, синтез включает следующие стадии: синтез солей меди(II) с неорганическим

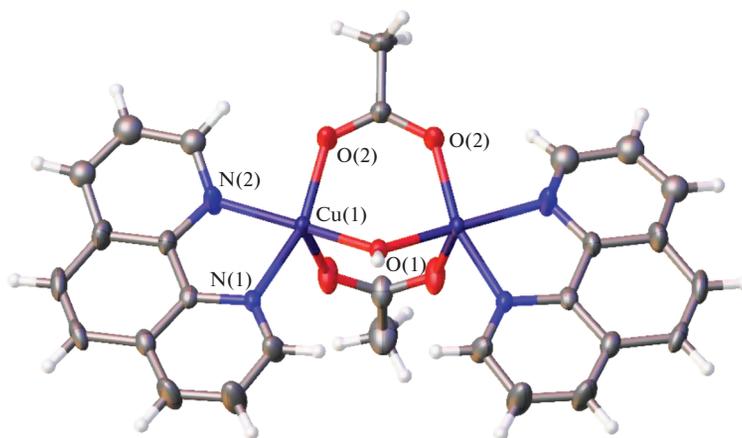


Рис. 19. Строение катионного комплекса меди в составе соединения $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-OH})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

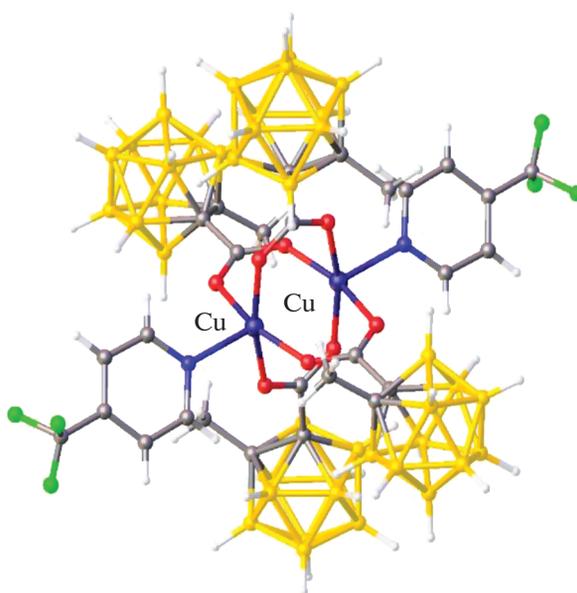


Рис. 20. Строение комплекса $[\text{Cu}_2[1\text{-CH}_3\text{-2-COOH-1,2-клубано-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_4(p\text{-CF}_3\text{-Py})_2]$.

анионом (катионный обмен на ионообменной смоле); взаимодействие солей меди(II) с неорганическими анионами и органическими лигандами L при нагревании (гидротермальный метод); введение в реакционный раствор реагентов, обеспечивающих pH среды 8–9 (Na_2CO_3 , OH^-); длительная кристаллизация искоемых соединений от 1 до 10 нед. Например, по описанной методике получены тетраядерные комплексы меди состава $[\text{Cu}_4(\text{L})_4(\mu\text{-OH})_4](\text{An})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L = *Vi*py, Phen; An = $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ [62], ClO_4^- [63], Cl^- [64]).

Другой способ получения тетраядерных комплексов меди(II) заключается в окислении предварительно полученных комплексов меди(I), со-

держащих соответствующие лиганды L. Например, окислением комплекса меди(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ в присутствии $(\text{pyMe})\text{Et}_2\text{TAC}$ (Py — пиридин, TAC — триазациклогексан) на воздухе выделен комплекс меди(II) кубанового типа $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{BF}_4)_4]$ [65]. Сведения о комплексах кубанового типа, их классификация и способы получения подробно обсуждены в обзоре [35].

Среди соединений, содержащих кластерные анионы бора в качестве противоионов, есть всего пара примеров тетраядерных комплексов меди(II), которые имеют двухпалубное строение Z-типа (открытый кубан). Синтез, строение и магнитные

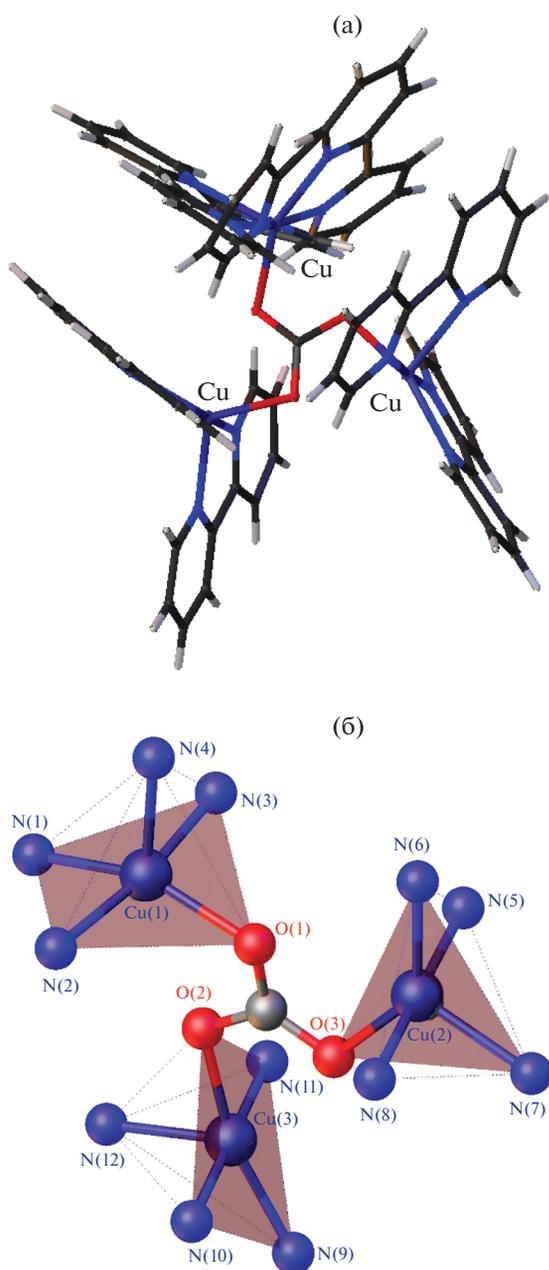


Рис. 21. Строение трехъядерного катионного комплекса меди(II) в соединении $[\text{Cu}_3(\text{Viry})_6(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 4.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

свойства комплекса $[\text{Cu}_4(\text{Viry})_4(\mu\text{-OH})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2(\text{DMSO})_2]$ описаны в работе [66]. Комплекс получен в ходе окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии комплекса меди(I) состава $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ с Viry в смеси $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ на воздухе. Данное соединение построено из тетрадерных комплексных катионов $[\text{Cu}_4(\text{Viry})_4(\mu\text{-OH})_4]^{4+}$, анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и молекул DMSO (рис. 22а). Катион имеет centrosymmetric двухпалубное строение Z-типа

(рис. 22б). Атомы меди(II) имеют уплощенное окружение из двух атомов азота и двух атомов кислорода. Координацию двух атомов меди(II) в составе одной палубы до $4 + 1$ дополняет атом N(B) полиэдрического аниона или атом O гидроксогруппы соответственно. Комплекс изучен методом ЭПР-спектроскопии [66], приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота.

Описан синтез и строение смешановалентного комплекса меди(I)/меди(II) $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Viry})_4(\mu\text{-OH})_4][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]\} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ [67]. Это соединение получено по аналогичной реакции при взаимодействии комплекса меди(I) $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ с Viry при проведении реакции в ацетонитриле на воздухе. Анионная часть комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_3]^{4-}$ представляет собой линейный олигомер, в котором оба атома меди(I) образуют по две трехцентровые связи (CuHB) с центральным и концевым анионами $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (Cu–B(H) 2.139–2.205(8), Cu–H(B) 1.69–2.01 Å) (рис. 23). Комплексный катион $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Viry})_4(\mu\text{-OH})_4]^{4+}$ имеет двухпалубное строение. В окружение каждого иона Cu^{2+} входит бидентатная молекула Viry и две или три мостиковые OH-группы, которые формируют квадрат или тетрагональную пирамиду. Группы BH концевых анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ олигомера $[\text{Cu}^{\text{I}}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_3]^{4-}$ достраивают координацию атомов Cu(II) до квадратной пирамиды (4+1) или до квадратной бипирамиды (4+1+1). Взаимодействия $\text{Cu}^{\text{II}}\dots\text{B}(\text{H})$ объединяют катионы $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Viry})_4(\mu\text{-OH})_4]^{4+}$ и анионы $[\text{Cu}^{\text{I}}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_3]^{4-}$ в цепочки. Концевые BH-группы олигомера связывают металлоцентры, образуя мостики $\text{Cu}^{\text{II}}\dots[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}\text{-Cu}^{\text{I}}$.

Получение и строение аналогичного тетрадерного комплекса меди(II) с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в качестве противоиона описано в [37]. Использование в качестве исходных реагентов комплекса $[\text{AgCs}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$, хлорида меди CuCl и Phen приводит к выделению в качестве основного продукта тетрадерного комплекса $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_4(\text{Phen})_4(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$. Соединение состоит из centrosymmetric биядерных комплексных катионов $[(\text{Cu}(\text{Phen}))(\text{OH})_2(\text{Cu}(\text{Phen})\text{DMF})]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Каждая палуба построена из фрагментов $[\text{Cu}(\text{Phen})]$ и $[\text{Cu}(\text{Phen})\text{DMF}]$, которые соединены двумя OH-мостиками (рис. 24). Расстояние Cu(1)...Cu(2) 2.9402(3) Å является самым коротким расстоянием Cu–Cu в ядре комплексного катиона. Расстояния Cu(1)...Cu(1)' и Cu(1)...Cu(2)' составляют 3.1609(3) и 3.6374(4) Å.

Совершенно иное строение имеет тетрадерный комплекс с замещенным карборанилкарбоксилатным лигандом $\{[\text{Cu}_4(\text{Viry})_4(\mu\text{-OH})_4] \cdot [1,2-$

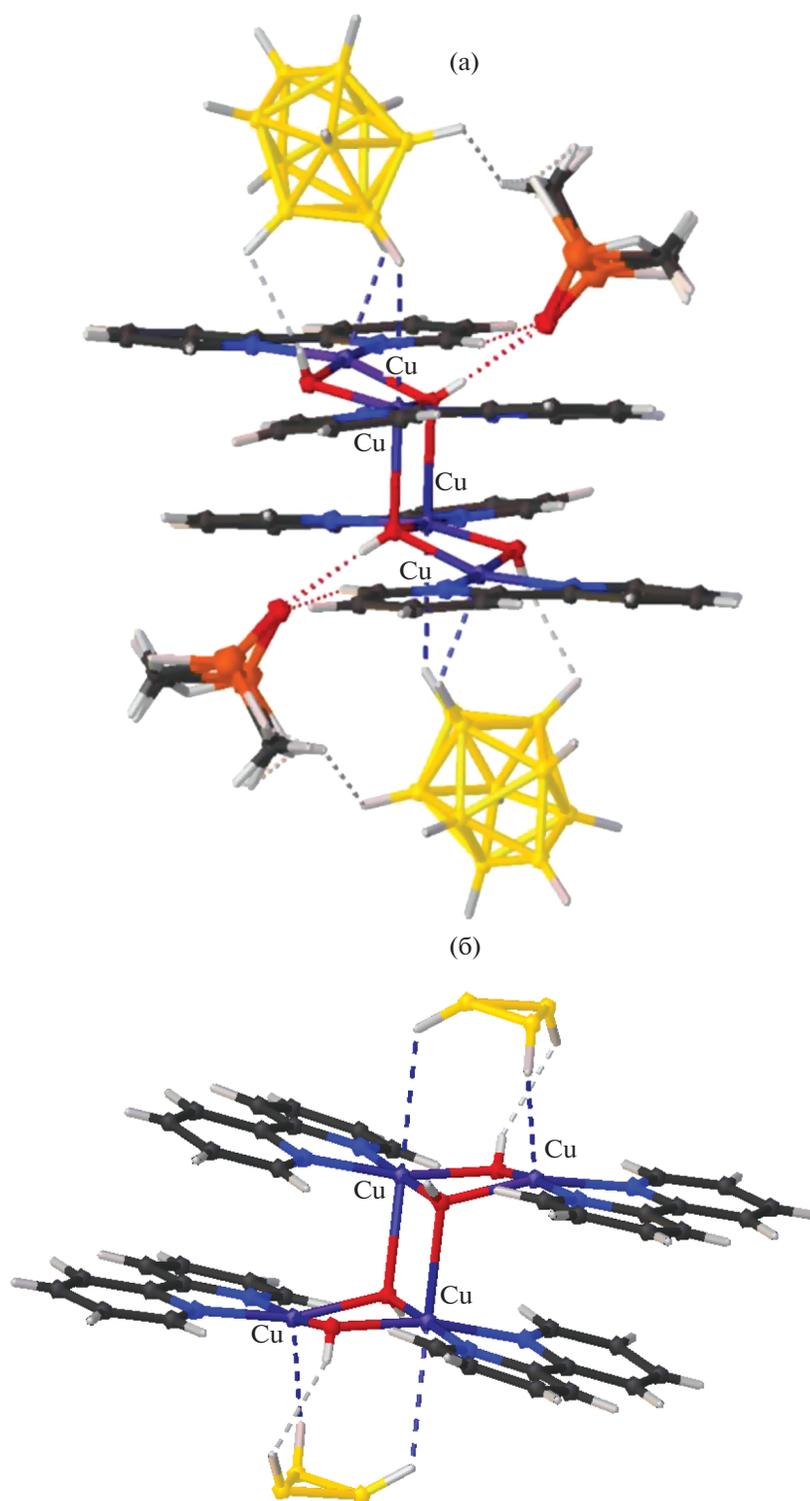


Рис. 22. Строение тетраядерного комплекса $[\text{Cu}_4(\text{Viru})_4(\mu\text{-OH})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{I}_2(\text{DMSO})_2]$ (молекулы DMSO разупорядочены) (а); катионная часть $[\text{Cu}_4(\text{Viru})_4(\mu\text{-OH})_4]^{4+}$ (б).

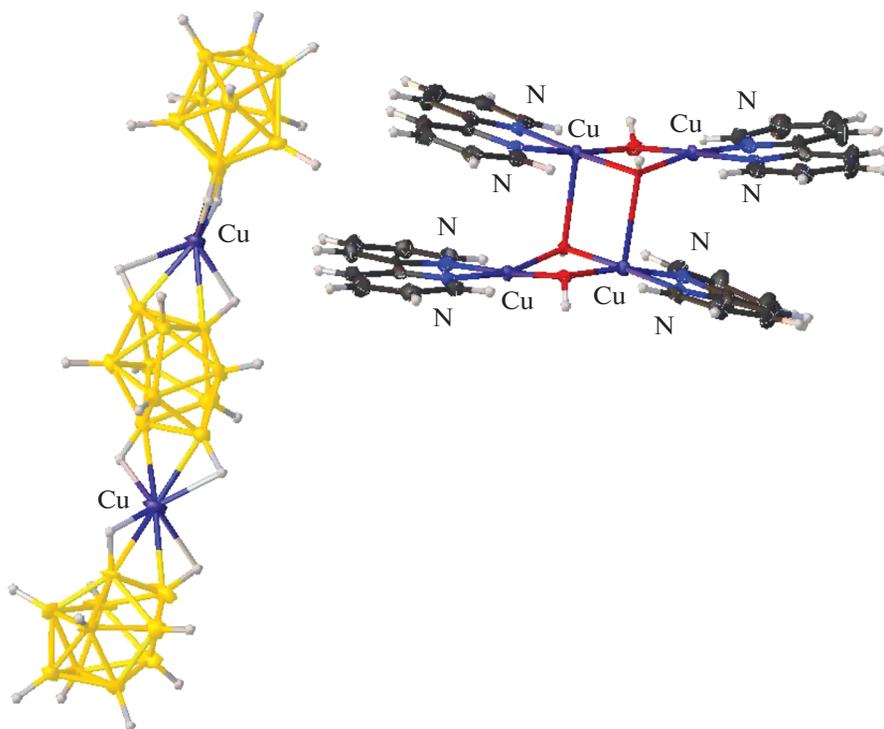


Рис. 23. Фрагмент структуры смешановалентного комплекса меди(I)/меди(II) $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Bipy})_4(\mu\text{-OH})_4][\text{Cu}^{\text{I}}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_3]\} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$.

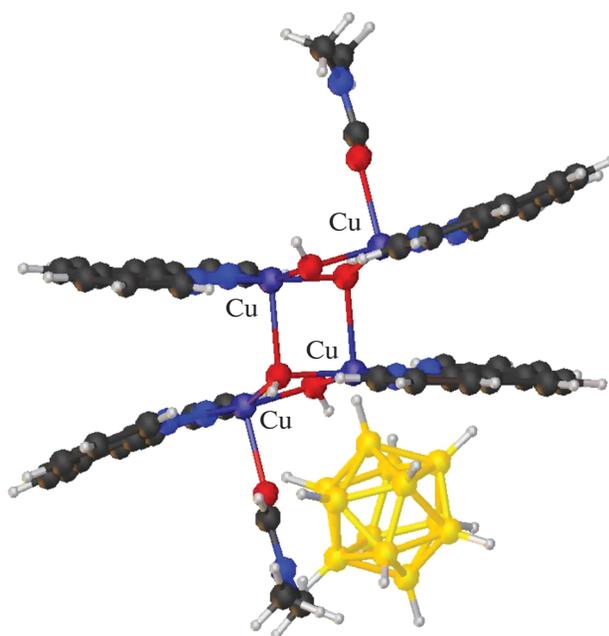


Рис. 24. Фрагмент структуры тетраядерного комплекса $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_4(\text{Phen})_4(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}(1\text{-CH}_3)(2\text{-COO})_6(4\text{-CH}_3\text{-Py})_4\}$ (рис. 25). В соединении четыре атома меди(II) связаны друг с другом двумя мостиковыми OH-группами и четырьмя мостиковыми карборанилкарбоксо-

латными лигандами, тогда как два других лиганда $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)(\text{COO})]^-$ и молекулы аминопиридина выполняют роль терминальных лигандов [40].

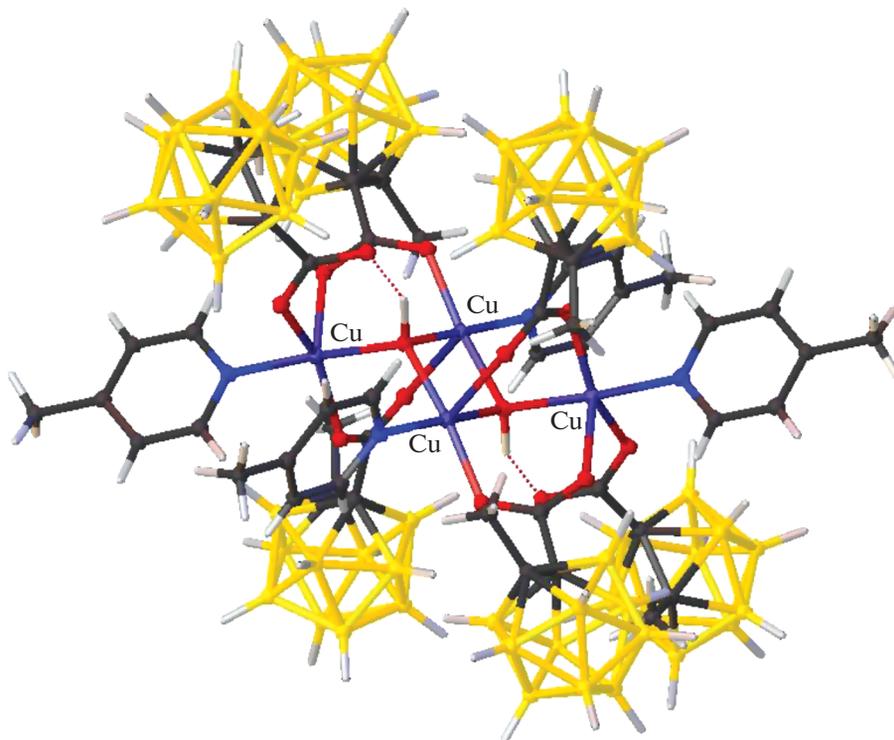


Рис. 25. Фрагмент структуры тетраядерного комплекса $\{[Cu_4(Bipy)_4(\mu-OH)_4][1,2-C_2B_{10}H_{10}(1-CH_3)(2-COO)]_6(4-CH_3-Py)_4\}$.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ I

В литературе описан ряд гетерометаллических полиядерных соединений меди(II) с другими металлами (такими как родий и иридий), в которых можно выделить фрагменты комплексов меди(II). Координационные полиэдры меди(II) в них такие же, как в вышеописанных соединениях, в основном это тетрагональная пирамида (КЧ = 5) и искаженный октаэдр (4 + 2).

Авторы [68] разработали метод получения молекулярных колец Боррмео, содержащих атомы меди и родия, путем самосборки без использования темплатного синтеза. Варьирование длины лигандов позволяет авторам синтезировать кольца различной длины, что позволяет внедрять в них молекулы различного диаметра, в том числе синтезирован комплекс с внедренной молекулой *o*-карборана (рис. 26).

Порфиринокрборановые производные описаны в статье [69]. Авторы синтезировали четырехъядерный комплекс иридия с циклопентадиенильными лигандами, который координирует атомы серы дитиолатопроизводного 1,2-дикарборана и порфириновый комплекс меди(II), в котором вынужденное плоскочватратное окружение меди, обусловленное строением органического лиганда, достраивается до КЧ = 6 двумя молекулами

тетрагидрофурана (рис. 27). Комплекс синтезирован при взаимодействии моноядерного комплекса иридия $Ir(Cp)S_2[C_2B_{10}H_{10}]$ и порфиринового комплекса меди(II) в THF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре обобщены сведения об известных на настоящий момент комплексах меди(II) с нейтральными органическими N-содержащими лигандами и кластерными анионами бора, их замещенными производными и аналогами (карборанами, металлокарборанами) в качестве противоионов. Описаны методы синтеза комплексных соединений и обсуждены особенности их строения, показано их структурное разнообразие.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при частичной поддержке гранта МД-265.2019.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

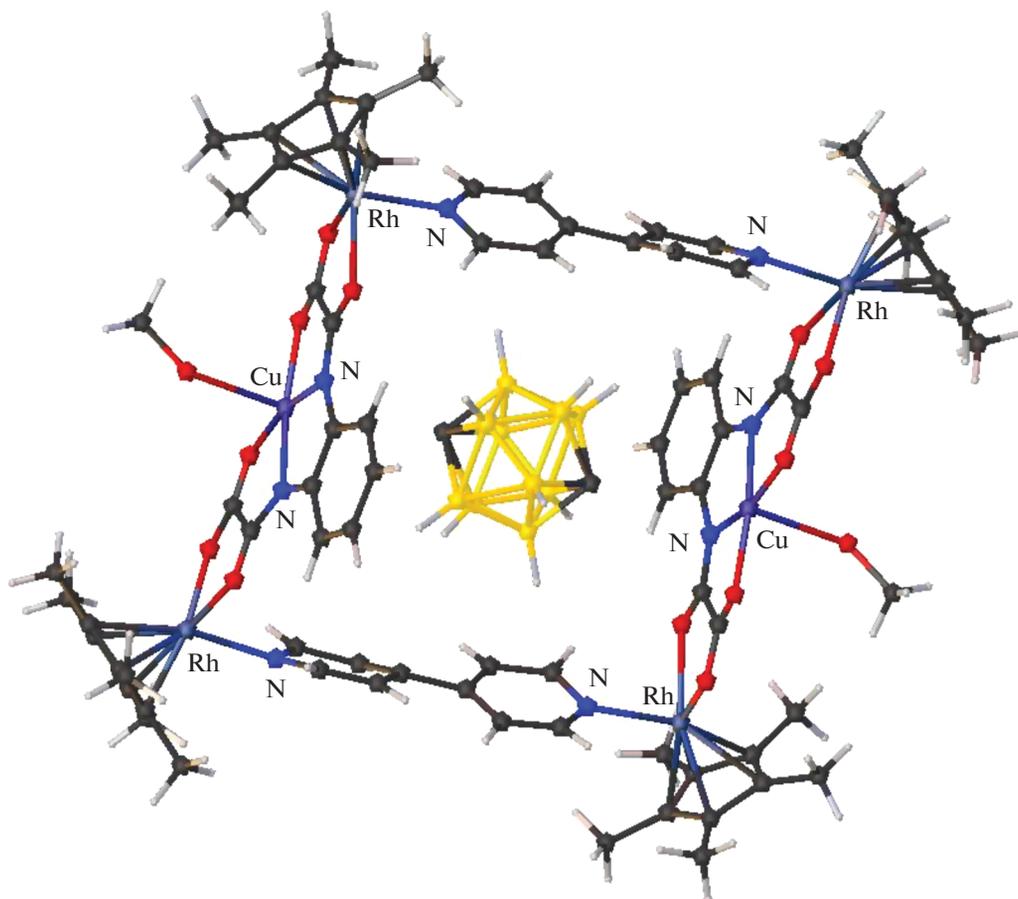


Рис. 26. Кольца Борромео на основе комплексов родия и меди с внедренной молекулой *o*-карборана.

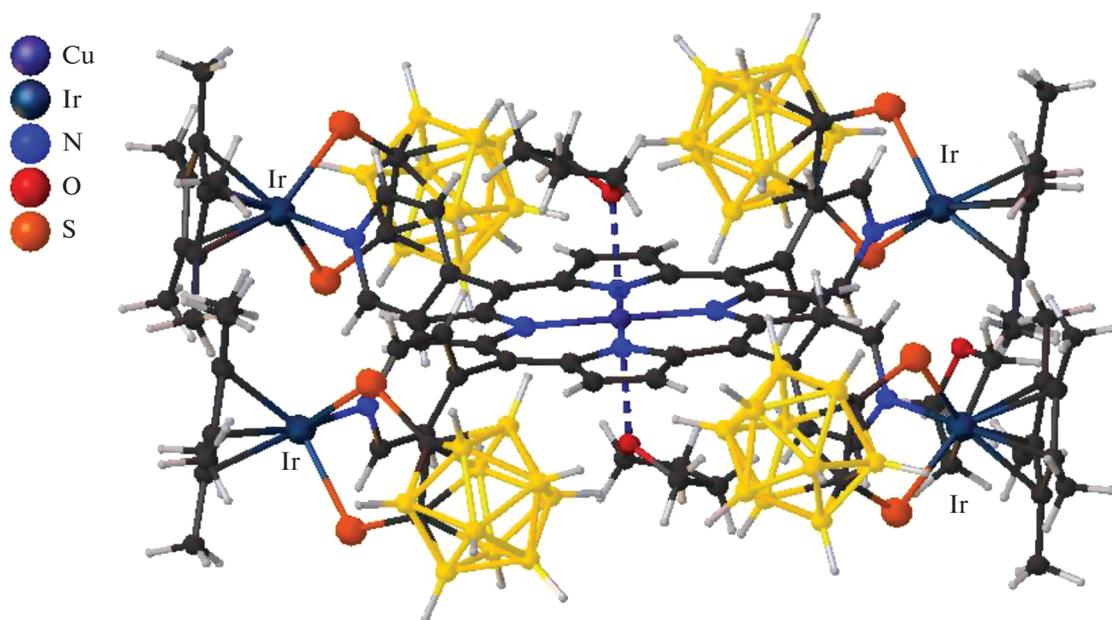


Рис. 27. Строение гетерометаллического комплекса иридия/меди $\{Cu(TPyP)\{Ir(Cp)[1,2-S_2-1,2-клозо-C_2B_{10}H_{10}\}_4(THF)_2\}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muetterties E.L., Balthis J.H., Chia Y.T. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 444.
<https://doi.org/10.1021/ic50013a030>
2. *Muetterties E.L., Knoth W.H.* Polyhedral Boranes. New York: Dekker, 1968.
3. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
4. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
5. *Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. P. 393.
<https://doi.org/10.1070/RCR4795>
6. *Topnikova A.P., Belokoneva E.L.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 2. P. 204.
<https://doi.org/10.1070/RCR4835>
7. *Bruce King R.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1119.
<https://doi.org/10.1021/cr000442t>
8. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613.
<https://doi.org/10.1021/cr0300892>
9. *Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А.* Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 488 с.
10. *Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638.
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
11. *Knoth W.H.* Polyamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Pat. 3354121 (USA).
12. *Скачкова В.К., Грачев А.В., Гоева Л.В. и др.* Пат. RU 2550156 C1 (10.05.2015).
13. *Goswami L.N., Ma L., Chakravarty Sh. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1694.
<https://doi.org/10.1021/ic3017613>
14. *Plessek J.* // Potential applications of the boron cluster compounds // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269.
15. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T.* // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1362.
16. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1433.
17. *Teixidor F., Viñas C., Demonceau A., Núñez R.* // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305.
<https://doi.org/10.1351/pac200375091305>
18. *Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. P. 68.
19. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
20. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1021/cr050548u>
21. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679.
<https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
22. *Пирсон Р.Дж.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 7. С. 1259.
23. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 60.
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
24. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
25. *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>
26. *Cherkasova T.G., Pervukhina N.V., Kurateva N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 459.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619040077>
27. *Chizhova N.V., Shinkarenko A.V., Zav'yalov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 732.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060062>
28. *Dyukova I.I., Kuz'menko T.A., Komarov V.Y. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 755.
<https://doi.org/10.1134/S107032841812014X>
29. *Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1472.
<https://doi.org/10.1134/S003602361811013X>
30. *Uraev A.I., Vlasenko V.G., Burlov A.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 2. P. 205.
31. *Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Tkachev V.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 132.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418020112>
32. *Пестов А.В., Слепухин П.А., Чарушин В.Н.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 310. [*Pestov A.V., Slepukhin P.A., Charushin V.N.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 3. P. 310.]
<https://doi.org/10.1070/RCR4461>
33. *Ardizzoia G., Brenna S.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 311. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.11.013>
34. *Adhikary Ch., Koner S.* // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2933.
35. *Seppala P., Sillanpaa R., Lehtonen A.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 347. P. 98.
36. *Groom C.R., Allen F.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.
<https://doi.org/10.1002/anie.201306438>
37. *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>
38. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1210.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619100085>
39. *Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015>
40. *Fontanet M., Popescu A.-R., Teixidor F. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 13217.
<https://doi.org/10.1002/chem.201101929>
41. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Buzin M.I. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 66. P. 16819.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
42. *Polyanskaya T.M., Volkov V.V., Drozdova M.K.* // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. № 4. P. 632.
<https://doi.org/10.1023/B:JORY.0000017939.50919.77>
43. *Polyanskaya T.M., Drozdova M.K., Volkov V.V.* // J. Struct. Chem. 2010. V. 51. № 6. P. 1139, 2010.
<https://doi.org/10.1007/s10947-010-0173-1>
44. *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>
45. *Kozhevnikov D.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. et al.* // Organometallics. 2006. V. 25. P. 2972.

46. *Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al.* // Dokl. Chem. 2011. V. 440. P. 253.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811090035>
47. *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>
48. *Polyakova I.N., Malinina E.A., Drozdova V.V. et al.* // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. P. 831.
<https://doi.org/10.1134/S1063774509050149>
49. *Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 487. P. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.008>
50. *Fontanet M., Rodriguez M., Fontrodona X. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 10399.
51. *Huang S.-L., Weng L.-H., Jin G.-X.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 11657.
<https://doi.org/10.1039/c2dt30708a>
52. *Ongayi O., Gottumukkala V., Fronczek F.R. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 1665.
53. *Luguya R., Fronczek F.R., Smith K.M. et al.* // Appl. Radiat. Isot. 2004. V. 61. P. 1117.
54. *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>
55. *Kochneva I.K., Polyakova I.N., Avdeeva V.V. et al.* // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S0012500817060015>
56. *Galliamova L.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N. et al.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 5285.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00736>
57. *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>
58. *Albada G.A., Matikainen I., Roubeau O.S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. P. 2179.
59. *Huang W., Sun P.-Y., Fang J.-L. et al.* // Trans. Met. Chem. 2003. V. 28. P. 925.
60. *Peng U.-X., Xu F., Yin G. et al.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 3949.
61. *Wannarit N., Chaichit N., Pakawatchai C. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. P. 778.
<https://doi.org/10.1134/S107032841010009X>
62. *Zhou Y., Tian Y., Wu J.* // Hecheng Huaxue (Chin.) (Chin. J. Synth. Chem.) 2010. V. 18. P. 40.
63. *Li Y.-T., Li X.-W., Wu Z.-Y. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2020. V. 66. P. 211.
64. *Zheng Y.-Q., Lin J.-L.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 203
65. *Köhn R.D., P. Zhida, Mahon M.F. et al.* // Dalton Trans. 2003. P. 2269.
66. *Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al.* // Dokl. Chem. 2012. V. 442. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0012500812010016>
67. *Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al.* // Dokl. Chem. 2011. V. 437. P. 79.
<https://doi.org/10.1134/S001250081104001X>
68. *Huang S.-L., Lin Y.-J., Li Z.-H. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2014. V. 53. P. 11218.
69. *Wang J.-Q., Ren Ch.-X., Weng L.-H. et al.* // Chem. Commun. 2006. P. 162.