

---



---

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**


---



---

УДК 546.562'271:541.49

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И *κ*-ЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

© 2020 г. Е. А. Малинина<sup>а</sup>, В. В. Авдеева<sup>а</sup>, С. Е. Короленко<sup>а, \*</sup>, С. Е. Нефедов<sup>а</sup>,  
Л. В. Гоева<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: korolenko0110@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 09.04.2020 г.

Принята к публикации 12.04.2020 г.

Исучена реакция комплексообразования меди(I) с 2,2'-бипиридилем в присутствии солей *κ*-лозо-декаборатного аниона на воздухе в органических растворителях (1,2-дихлорэтане и ДМФА). Установлено, что в результате окислительно-восстановительной реакции из образующегося *in situ* комплекса меди(I)  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{Виру})_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]]$  известного строения образуются координационные соединения Cu(II) с анионом  $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и 2,2'-бипиридилем. Показано, что условия проведения реакции (температура процесса, природа растворителя) оказывают существенное влияние на ее протекание и, соответственно, на состав и строение образующихся комплексных соединений. Выделены и охарактеризованы моно- и биядерные комплексы Cu(II) состава  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Виру})_2\text{Cl}]_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Виру})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{В}_{10}\text{H}_{10}]\}$ . Согласно РСА, в комплексе  $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Виру})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{В}_{10}\text{H}_{10}]\}$  присутствуют дальние контакты Cu...H(B) между *κ*-лозо-декаборатным анионом и атомом металла.

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

**DOI:** 10.31857/S0044457X20090111

### ВВЕДЕНИЕ

При комплексообразовании меди с кластерными анионами бора  $[\text{В}_n\text{H}_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) в присутствии азаетероциклических лигандов L (L = 2,2'-бипиридил (Виру), 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридиламин (ВРА)) в зависимости от условий проведения процесса (растворителя, температуры, наличия/отсутствия кислорода воздуха, соотношения реагентов, порядка приливания реагентов) могут образовываться различные комплексы. Так, установлена возможность селективного получения моно-, би-, три-, тетраядерных и полимерных комплексов меди(II), моно- и биядерных комплексов меди(I), а также смешановалентных комплексов меди(I)/меди(II) [1–10].

Проведенные нами ранее исследования реакций комплексообразования меди(I) с *κ*-лозо-декаборатным анионом и 2,2'-бипиридилем (Виру) в ацетонитриле показали, что в зависимости от условий реакции образуется комплекс меди(I)  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{Виру})_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]]$  [10] или смешановалентный комплекс меди(I)/меди(II)

$\{[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{Виру})_4(\text{OH})_4][\text{Cu}_2^{\text{I}}[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]_3]\} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  [11], образование которого обусловлено частичным окислением Cu(I) до Cu(II) при кипячении раствора  $[\text{Cu}_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]]$  с Виру в ацетонитриле на воздухе. Позднее были определены условия образования комплексов Cu(II) с Виру и анионом  $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  (система  $[\text{Cu}_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]]/\text{Виру}/(\text{DMSO} + \text{CH}_3\text{CN})$ ). В работе [12] описан синтез, рентгеноструктурные и магнитные исследования тетраядерного комплекса Cu(II) состава  $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{Виру})_4(\text{OH})_4[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]_2(\text{DMSO})_2]$ , приведены ЭПР-спектры и температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота. Анализ полученных результатов показал, что на состав и строение конечных продуктов реакции комплексообразования в системе  $\text{Cu(I)}/[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}/\text{Виру}$  существенным образом влияют условия реакции, а именно природа растворителя и температура.

Среди возможных областей применения соединений с кластерными анионами бора можно отме-

тить борнейтронозахватную терапию [13–16], получение термостабильных полимерных соединений [17], радионуклидную диагностику и катализ [18–21]. Уникальные свойства кластеров бора позволяют использовать их в качестве фармакофоров, каркасов в молекулярном дизайне и модуляторов биоактивных соединений [22].

В настоящей работе изучено комплексообразование Cu(I)/Cu(II) с Bipy в органических растворителях и бинарных системах в присутствии различных источников аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и катионов меди(I) или меди(II). Проанализированы окислительно-восстановительные процессы и закономерности образования комплексов, а также особенности их строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Декагидро-клозо-декаборатодимедь(I)**  $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$  синтезировали по методике [23] из декагидро-клозо-декабората триэтиламмония  $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ , который, в свою очередь, получали в результате многостадийного синтеза из декаборана-14 через стадию образования 1,6-бис(триэтиламин)декаборана [24]. Растворители 1,2-дихлорэтан, ацетонитрил, DMF фирмы Aldrich (HPLC) использовали без дополнительной очистки.

**Синтез  $[Cu^I(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}H_{10}] \cdot 2C_2H_4Cl_2$  ( $1 \cdot 2C_2H_4Cl_2$ ).** К раствору  $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$  (0.24 г, 1 ммоль) в 1,2-дихлорэтано (10 мл) приливали 2,2'-бипиридил (0.31 г, 2 ммоль), растворенный в горячем дихлорэтано (15 мл). Наблюдала мгновенное появление ярко-красной окраски реакционного раствора. Полученный реакционный раствор кипятили в течение 10 мин, охлаждали до комнатной температуры и оставляли под тягой. Изотермическое упаривание раствора на воздухе в течение 48 ч приводило к выделению кристаллов зеленого цвета. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход ~60%. ИК-спектр (NaCl,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(BH)$  2468;  $\delta(BBH)$  995;  $\nu(Bipy)$  1600, 1594, 1573, 1557, 1491, 1472, 1352, 1315, 1246, 1171, 1159, 1102, 1062, 971, 737, 652;  $\pi(CH)$  778.

	C	H	N	Cu	B
Для <b>1</b> найдено, %:	54.67;	4.78;	12.72;	7.15;	11.8.
Для $C_{40}H_{42}N_8B_{10}CuCl_2$					
вычислено, %:	54.76;	4.82;	12.77;	7.24;	12.3.

**Синтез  $\{[Cu^II_2(Bipy)_2(\mu-OH)_2][B_{10}H_{10}]\}_n$  (**2**).** К раствору  $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$  (0.24 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл), нагретом на воздухе до температуры кипения, приливали раствор 2,2'-бипиридила (0.31 г, 2 ммоль) в горячем ацетонитриле (10 мл). Наблюдала мгновенное появление ярко-

красной окраски реакционного раствора. Полученный реакционный раствор кипятили в течение 10 мин. Изотермическое упаривание реакционного раствора на воздухе в течение 72 ч с добавлением в систему диметилформамида в соотношении  $CH_3CN : DMF = 1 : 1$  приводило к выделению кристаллов темно-зеленого цвета. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход ~50%. ИК-спектр (NaCl),  $cm^{-1}$ :  $\nu(OH)$  3495;  $\nu(BH)$  2501, 2472, 2425;  $\delta(BBH)$  1020;  $\nu(Bipy)$  1609, 1601, 1495, 1472, 1447, 1370, 1311, 1253, 1175, 1158, 1126, 1033, 900, 856, 732;  $\pi(CH)$  766.

	C	H	N	Cu	B
Для <b>2</b> найдено, %:	39.85;	6.29;	9.23;	20.97;	17.3.
Для $C_{20}H_{38}N_4B_{10}Cu_2O_2$					
вычислено, %:	39.92;	6.36;	9.31;	21.12;	17.9.

**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 спектрофотометрах Perkin–Elmer (США) модель 2100 с электротермическим атомизатором HGA-700, определение Cu проводили на AAS-303 в пламени ацетилен-воздух.

**ИК-спектры** записывали на ИК-Фурье-спектрометре Инфралом 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); при проведении исследования использовали пластинки NaCl.

**РСА.** Наборы интенсивностей дифракционных отражений для кристаллов **1**  $\cdot 2C_2H_4Cl_2$  и **2** получены в ЦКП ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 ( $\lambda MoK\alpha$ , графитовый монохроматор). Структуры **1**  $\cdot 2C_2H_4Cl_2$  и **2** расшифрованы прямым методом. В структуре **1**  $\cdot 2C_2H_4Cl_2$  содержатся две молекулы дихлорэтана, одна из которых разупорядочена по двум положениям: Cl(3)C(41)C(42)Cl(4) и Cl(3A)C(41A)C(42A)Cl(4A) с соотношением заселенностей 0.43(2) : 0.57(2), другая (Cl(5)C(43)C(44)Cl(6)) упорядочена. Атомы углерода разупорядоченной молекулы растворителя уточнены в изотропном приближении, остальные неводородные атомы структуры – в анизотропном приближении при стремлении связей C–Cl и C–C молекул дихлорэтана к 1.78 и 1.50 Å соответственно. Атомы водорода полиэдрического аниона и молекул бипиридила локализованы в разностных синтезах. Положения атомов H молекул дихлорэтана рассчитаны. Все атомы H уточнены по модели наездника в идеализированных пози-

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** · 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и **2**

Параметр	Соединение	
	<b>1</b> · 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>2</b>
Брутто-формула	C <sub>44</sub> H <sub>50</sub> B <sub>10</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>M</i>	1138.80	591.64
<i>T</i> , К	296(2)	173(2)
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. гр.	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.3076(6)	19.647(16)
<i>b</i> , Å	14.0989(10)	8.975(7)
<i>c</i> , Å	21.0875(15)	17.151(14)
$\alpha$ , град	98.6360(10)	90
$\beta$ , град	94.5250(10)	120.237(12)
$\gamma$ , град	101.2510(10)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2666.5(3)	2613(4)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.418	1.504
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.139	1.656
<i>F</i> (000)	1160	1200
Размеры кристалла, мм	0.220 × 0.060 × 0.020	0.20 × 0.08 × 0.03
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073
Интервал углов 2θ, град	1.966–23.255	2.40–21.99
Число отражений:		
измеренных	18 754	4272
независимых ( <i>N</i> ) [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	7655 [0.0670]	1547 [0.0776]
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>0</sub>	0.0590, 0.1323	0.0422, 0.0908
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i>	0.1203, 0.1579	0.0681, 0.0987
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , e/Å <sup>3</sup>	0.662/–0.372	0.427/–0.425

циях с изотропными тепловыми параметрами, превышающими  $U_{\text{экр}}$  или  $U_{\text{изо}}$  соответствующего неводородного атома в 1.2 раза. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** · 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и **2** приведены в табл. 1, некоторые длины связей и валентные углы в структурах **1** · 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и **2** – в табл. 2 и 3 соответственно. При сборе и обработке массива **1** · 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [25]. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX97 [26].

Кристаллографические данные для соединений **1** · 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и **2** депонированы в Кембридж-

ском банке структурных данных (№ 1989968 и 1978901 соответственно).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Систематическое исследование реакций комплексообразования в системах Cu(I)/[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>/L (L = Вiру, ВРА или Phen) показало, что образование комплексов Cu(II) наблюдается в результате окисления меди(I) до меди(II) на воздухе и зависит от природы азагетероциклического лиганда L. Так, для ВРА этот процесс протекает в ацетонитриле при комнатной температуре [6]; для Phen комплексы Cu(II) получали окислением меди(I)

**Таблица 2.** Длины связей и валентные углы в соединении  $1 \cdot 2C_2H_4Cl_2$ 

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cu(1)–N(2)	2.000(5)	Cu(2)–N(5)	1.991(6)
Cu(1)–N(4)	2.015(5)	Cu(2)–N(8)	1.991(5)
Cu(1)–N(1)	2.033(5)	Cu(2)–N(7)	2.079(5)
Cu(1)–N(3)	2.209(5)	Cu(2)–N(6)	2.140(5)
Cu(1)–Cl(1)	2.2602(17)	Cu(2)–Cl(2)	2.2735(18)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(2)Cu(1)N(4)	173.24(19)	N(5)Cu(2)N(8)	172.2(2)
N(2)Cu(1)N(1)	81.4(2)	N(5)Cu(2)N(7)	94.1(2)
N(4)Cu(1)N(1)	92.6(2)	N(8)Cu(2)N(7)	80.5(2)
N(2)Cu(1)N(3)	99.53(19)	N(5)Cu(2)N(6)	79.1(2)
N(4)Cu(1)N(3)	78.1(2)	N(8)Cu(2)N(6)	96.9(2)
N(1)Cu(1)N(3)	99.41(19)	N(7)Cu(2)N(6)	105.8(2)
N(2)Cu(1)Cl(1)	95.24(15)	N(5)Cu(2)Cl(2)	92.19(16)
N(4)Cu(1)Cl(1)	91.34(14)	N(8)Cu(2)Cl(2)	95.60(16)
N(1)Cu(1)Cl(1)	163.88(14)	N(7)Cu(2)Cl(2)	135.10(15)
N(3)Cu(1)Cl(1)	96.69(14)	N(6)Cu(2)Cl(2)	119.02(15)

до меди(II) при температуре кипения растворителя с последующим добавлением в реакционный раствор DMF или DMSO в соотношении 1 : 1 [7].

В настоящей работе для получения комплексов Cu(II) с Bipy и  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  реакции комплексообразования проводили в  $C_2H_4Cl_2$  и в системе  $CH_3CN/DMF$  с использованием методики, описанной в [7]. Предварительное нагревание на воздухе раствора, содержащего  $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$  и Bipy в ацетонитриле или дихлорэтано, до температуры кипения растворителя приводит к получению реакционного раствора, содержащего комплекс меди(I) с Bipy *in situ* оранжевого цвета [6].

Как оказалось, природа используемого в реакции комплексообразования растворителя существенно влияет на скорость процесса окисления Cu(I)  $\rightarrow$  Cu(II) под действием кислорода воздуха. Так, для 1,2-дихлорэтана образование моноядерного комплекса меди(II)  $[Cu^{II}(Bipy)_2Cl_2][B_{10}H_{10}] \cdot 2C_2H_4Cl_2$  ( $1 \cdot 2C_2H_4Cl_2$ ) происходило при длительном изотермическом упаривании на воздухе. В ацетонитриле окисление Cu(I) удавалось провести только при добавлении в реакционный раствор DMF, при этом происходило образование биядерного комплекса состава  $\{[Cu^{II}_2(Bipy)_2(\mu-OH)_2][B_{10}H_{10}]\}$  (**2**) (схема 1). В отсутствие DMF в ацетонитриле реакция окисления Cu(I) протекает частично, и из реакционного раствора выделяется вышеописанный смешановалентный комплекс  $\{[Cu^{II}_4(Bipy)_4(OH)_4][Cu^I_2[B_{10}H_{10}]_3]\} \cdot 4CH_3CN$  [11].

**Таблица 3.** Длины связей и валентные углы в соединении **2**

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cu(1)–O(1) <sup>#1</sup>	1.937(4)	Cu(1)–O(1)	1.938(4)
Cu(1)–N(2)	1.987(4)	Cu(1)–N(1)	2.003(4)
Cu(1)–Cu(1) <sup>#1</sup>	2.848(2)	O(1)–Cu(1) <sup>#1</sup>	1.937(4)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1) <sup>#1</sup> Cu(1)O(1)	85.40(15)	O(1) <sup>#1</sup> Cu(1)N(2)	177.74(18)
O(1)Cu(1)N(2)	95.77(16)	O(1) <sup>#1</sup> Cu(1)N(1)	97.74(16)
O(1)Cu(1)N(1)	176.22(16)	N(2)Cu(1)N(1)	81.16(17)
O(1) <sup>#1</sup> Cu(1)Cu(1) <sup>#1</sup>	42.72(11)	O(1)Cu(1)Cu(1) <sup>#1</sup>	42.69(10)
N(2)Cu(1)Cu(1) <sup>#1</sup>	138.43(13)	N(1)Cu(1)Cu(1) <sup>#1</sup>	140.42(13)
Cu(1) <sup>#1</sup> O(1)Cu(1)	94.60(15)	C(1)N(1)C(5)	119.0(5)
C(1)N(1)Cu(1)	126.4(4)	C(5)N(1)Cu(1)	114.5(3)
C(10)N(2)C(6)	119.2(5)	C(10)N(2)Cu(1)	125.9(4)
C(6)N(2)Cu(1)	115.0(3)	B(3)B(1)B(3) <sup>#2</sup>	100.3(6)

Атомы, отмеченные надстрочными индексами #1 и #2, связаны с исходными атомами симметрическими преобразованиями:  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$  и  $-x + 1, y, -z + 3/2$  соответственно.

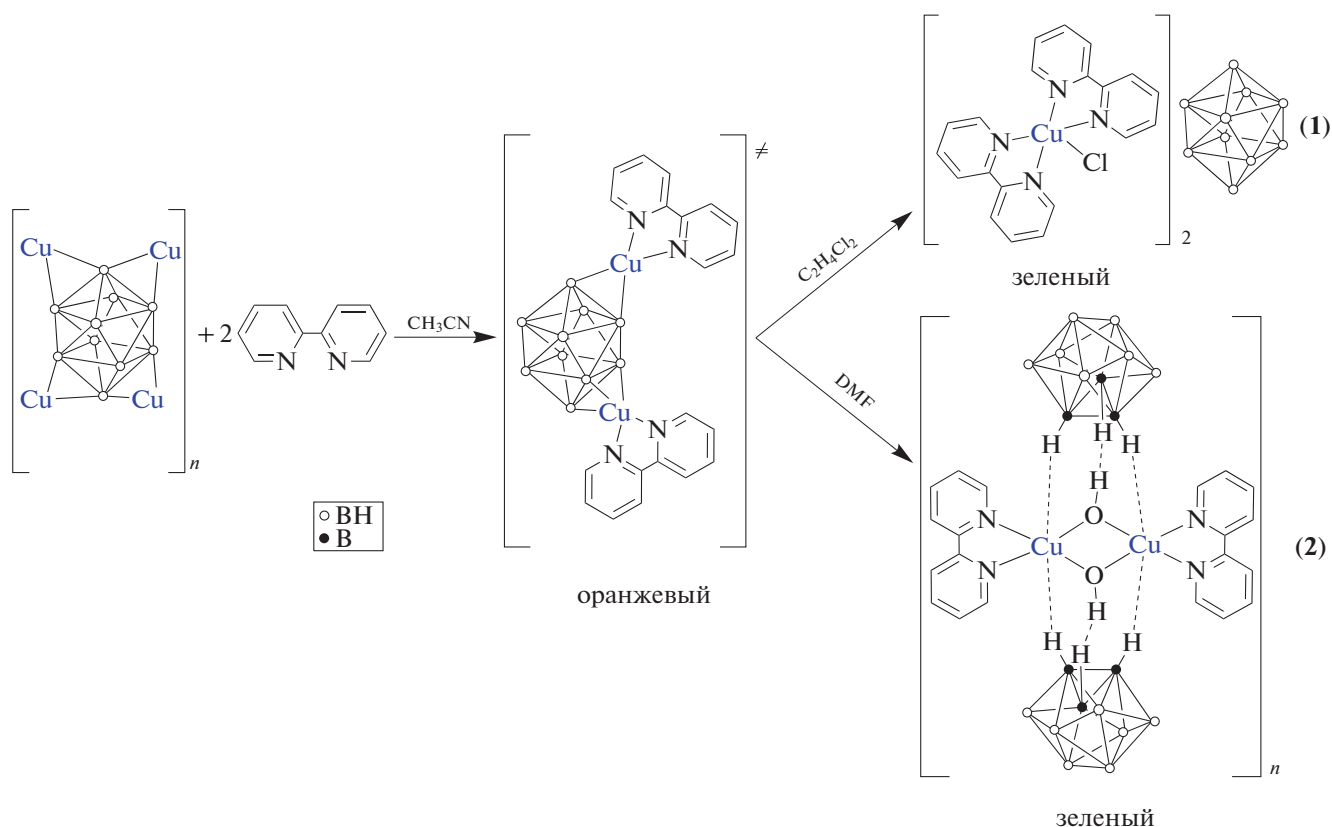


Схема 1. Синтез комплексов 1, 2.

В ИК-спектре комплекса **1** присутствует интенсивная уширенная полоса  $\nu(\text{BH})$  свободных  $\text{BH}$ -групп при  $2468 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие в спектре полос  $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$  в интервале  $2350\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о нахождении аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  во внешней сфере комплекса. Окружение центрального атома металла составляют молекулы  $\text{Viry}$ , об этом свидетельствует незначительное повышение полосы  $\nu(\text{C}\text{--}\text{H})$  с одновременным перераспределением интенсивностей полос колебаний гетероцикла в интервале  $1600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ .

Пригодные для РСА монокристаллы  $\mathbf{1} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  получены в результате изотермического упаривания реакционного раствора. Кристалл  $\mathbf{1} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  построен из комплексных катионов  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Viry})_2\text{Cl}]^+$ , анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и разупорядоченных молекул  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (рис. 1). В структуре содержатся два независимых комплексных катиона с близким, но не идентичным строением. Пятикоординационное окружение атомов  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$  образуют четыре атома  $\text{N}$  двух молекул  $\text{Viry}$  и атом  $\text{Cl}$ . В комплексах  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$  уплощенные молекулы  $\text{Viry}$  образуют двугранные углы  $80.2^\circ$  и  $75.4^\circ$  соответственно. Атомы  $\text{Cl}(1)$  и  $\text{Cl}(2)$  расположены по-разному относительно атомов  $\text{N}$  в координационном полиэдре. Как видно из табл. 2, позицию атома  $\text{Cl}(1)$  можно описать как *транс* относительно

атома  $\text{N}(1)$  (угол  $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{Cl}(1)$   $163.9^\circ$ ) и *цис* относительно остальных атомов  $\text{N}$  ( $\text{N}(2,3,4)\text{Cu}(1)\text{Cl}(1)$   $91.3^\circ\text{--}96.7^\circ$ ). Полиэдр атома  $\text{Cu}(1)$  наилучшим образом аппроксимируется тетрагональной пирамидой с атомом  $\text{N}(3)$  в апикальной вершине. Атомы  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$ ,  $\text{N}(4)$  и  $\text{Cl}(1)$ , образующие основание пирамиды, копланарны в пределах  $\pm 0.18 \text{ \AA}$  ( $\Delta_{\text{cp}} = 0.166 \text{ \AA}$ ). В окружении атома  $\text{Cu}(2)$  положение атома  $\text{Cl}(2)$  относительно атомов  $\text{N}(8)$  и  $\text{N}(6)$  характеризуется углами  $135.0^\circ$  и  $119.0^\circ$  соответственно. Кроме того, угол  $\text{N}(6)\text{Cu}(2)\text{N}(8)$  ( $105.9^\circ$ ) заметно увеличен по сравнению с соответствующим углом  $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{N}(3)$  ( $99.4^\circ$ ). Таким образом, форма полиэдра атома  $\text{Cu}(2)$  наиболее близка к тригональной бипирамиде, основание которой образуют атомы  $\text{N}(6)$ ,  $\text{N}(8)$  и  $\text{Cl}(2)$ , а апикальные вершины занимают атомы  $\text{N}(5)$  и  $\text{N}(7)$ . В структуре комплексы  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$  попарно связаны слабыми взаимодействиями  $\text{Cl}(2)\dots\text{Cu}(1)$  ( $3.181(2) \text{ \AA}$ ). Атом  $\text{Cl}(2)$  достраивает полиэдр  $\text{Cu}(1)$  до асимметрично вытянутой бипирамиды (угол  $\text{N}(3)\text{Cu}(1)\text{Cl}(2)$   $174.13(14)^\circ$ ). В кристалле димерные катионы упакованы в диагональные слои  $[11]$ , стабилизированные слабыми  $\text{H}\text{--}\text{C}\text{--}\text{H}\dots\text{Cl}$  и  $\pi\text{--}\pi$ -взаимодействиями между молекулами  $\text{Viry}$ . Анионы  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  расположены в пустотах между слоями в окружении атомов  $\text{H}$  молекул  $\text{Viry}$  ( $\text{H}\dots\text{H}$   $2.28\text{--}2.43 \text{ \AA}$ ). Моле-

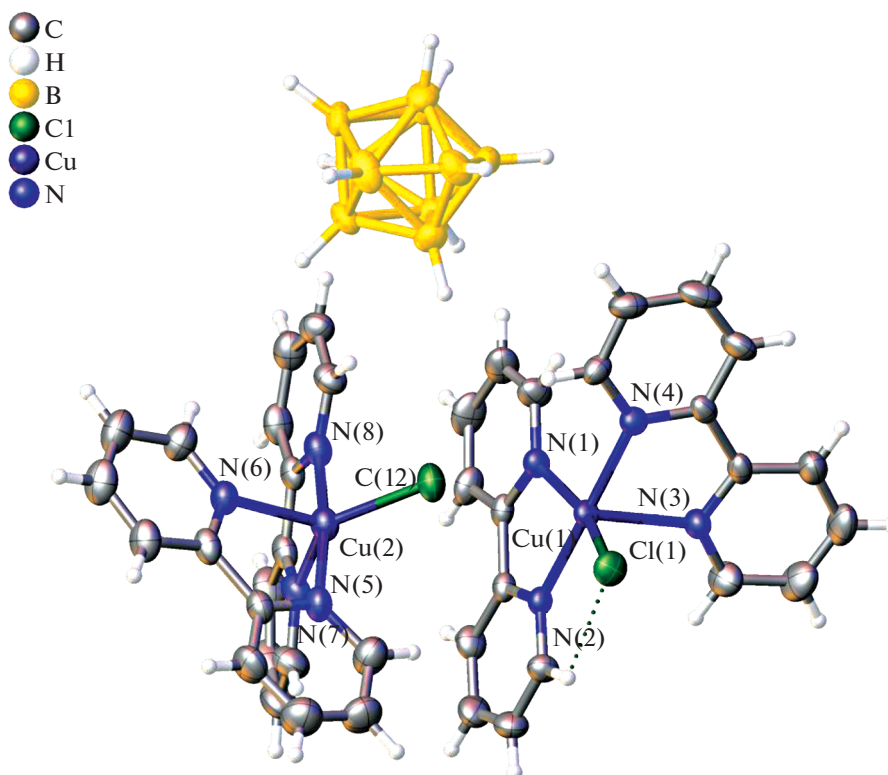


Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса  $1 \cdot 2C_2H_4Cl_2$ , молекулы растворителя не показаны. Тепловые эллипсоиды атомов приведены с вероятностью 30%.

кулы дихлорэтана также расположены между слоями.

Источником атома хлора, присутствующего в структуре комплекса  $1 \cdot 2C_2H_4Cl_2$ , является используемый в реакции растворитель 1,2-дихлорэтан. Это не единственный пример участия дихлорэтана в реакциях с кластерными анионами бора в качестве реагента. Так, при изучении взаимодействия солей  $Cat_2[B_{10}H_{10}]$  или  $Cat_2[B_{12}H_{12}]$  с галогеноводородами (HCl, HBr и HI) в дихлорэтано [27, 28] установлено образование моно- и дихлорзамещенных производных  $[B_{10}H_{10-n}Cl_n]^{2-}$  или  $[B_{12}H_{12-n}Cl_n]^{2-}$  ( $n = 1, 2$ ), при этом источником атомов хлора в составе продуктов реакции служил именно дихлорэтан, который первоначально использовали в реакциях в качестве растворителя.

По данным РСА, комплекс **2** построен из димерных катионов  $[Cu^{II}(\mu-OH)(Viu)]_2^{2+}$  и анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . Фрагмент структуры **2** показан на рис. 2. Комплексный катион имеет уплощенное centrosymmetric строение. Окружение атома  $Cu^{2+}$  в форме искаженного квадрата образуют два атома N молекулы *Viu* и атомы O двух групп  $(OH)^-$ . Анионы  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  участвуют во взаимодействиях с ионами  $Cu^{2+}$  через атомы водорода *VH*-групп полиэдра с образованием удлиненных

связей  $Cu^{2+} \dots N(B)$ . *VH*-группы двух полиэдрических анионов дистраивают квадрат атома Cu ( $2N + 2O$ ) до вытянутой тетрагональной бипирамиды ( $Cu \dots N$  2.37 и 2.63 Å). В структуре **2** за счет этих взаимодействий катионы и анионы объединены в полимерные цепочки, в которых наблюдаются контакты  $OH \dots NB$  ( $H \dots H$  2.26,  $H \dots B$  2.61 Å,  $ONH$  143°,  $ONB$  120°). Строение комплекса **2** аналогично строению соединения  $[Cu_2(BPA)_2(\mu-OH)_2][B_{10}H_{10}]$  [6], однако в отсутствие *NH*-группы в лиганде цепочки не связаны в слой.

В ИК-спектре **2** присутствует интенсивная полоса валентных колебаний “свободных” *VH*-групп  $\nu(VH)$  с максимумами при 2486 и 2434  $cm^{-1}$ . Кроме того, в спектре **2** проявляются полосы, соответствующие колебаниям координированных молекул *Viu*, чему соответствует незначительное повышение полос валентно-деформационных колебаний  $\nu(CN)$  с одновременным перераспределением интенсивностей полос колебаний гетероцикла в интервале 1605–700  $cm^{-1}$ ; также в спектре проявляется узкая полоса валентных колебаний  $\nu(OH)$  гидроксогрупп средней интенсивности с максимумом при 3495  $cm^{-1}$ .

В настоящей работе изучено комплексообразование меди(I) с азагетероциклическим лигандом *Viu* на воздухе в присутствии солей кластер-

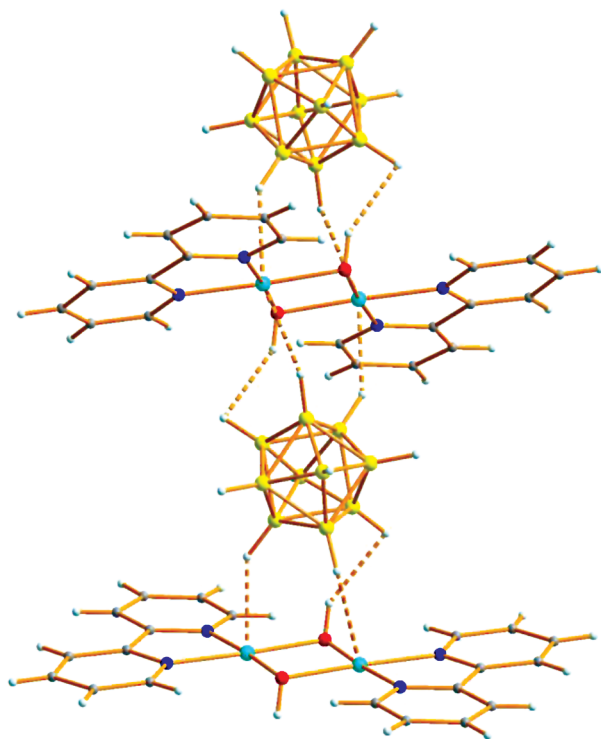


Рис. 2. Фрагмент структуры комплекса 2.

ного аниона бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . Кластерные анионы бора отличаются большим разнообразием структур. В состав борного остова могут входить не только атомы бора, но и гетероатомы: азот, углерод, а также атомы металлов (карбораны, металлобораны, металлокарбораны [29–35]). При этом их химическое поведение существенно отличается от поведения родственных структур. В частности, известны комплексы меди(II) с другими кластерными анионами бора, которые содержат катионный комплекс  $[Cu^{II}L_2Cl]^+$  ( $L = \text{Bipy}, \text{Phen}$ ), обнаруженный в  $1 \cdot 2C_2H_4Cl_2$ :  $[Cu^{II}(\text{Phen})_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$  [4],  $[Cu^{II}(\text{Phen})_2Cl]_2[\text{транс-}B_{20}H_{18}]$  [36],  $[Cu^{II}(\text{Bipy})_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}]$  [37],  $[Cu^{II}(\text{Phen})_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}]$  [37]. Перечисленные соединения были получены при взаимодействии хлорида меди(I) с Bipy в присутствии солей соответствующего кластерного аниона бора. В этом случае источником атома хлора в катионной части соединений являлся исходный реагент CuCl. Видно, что перечисленные кластерные анионы бора не стабилизируют медь(I) в реакционном растворе в присутствии азагетероциклов, и происходит быстрое окисление меди(I) до меди(II) на воздухе.

Химическое поведение другого представителя кластерных анионов бора – аниона  $[B_{11}H_{14}]^-$  [38] в присутствии меди(I) или меди(II) существенно

отличается – образуется сэндвичевый комплекс меди  $[1,1'-Cu(B_{11}H_{11})_2]^{3-}$ , который может быть выделен в виде тетраметиламмониевой или тетрабутиламмониевой соли [39].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена реакция комплексообразования меди(I) с Bipy на воздухе в присутствии солей кластерного аниона бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  в дихлорэтаноле и в системе ацетонитрил/DMF. Установлено, что окисление комплекса меди(I) состава  $[Cu^I_2(\text{Bipy})_2[B_{10}H_{10}]]$ , образованного *in situ*, приводит к получению координационных соединений Cu(II) с анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и Bipy с достаточно высоким выходом. Обнаружено, что существенное влияние на состав и строение конечных продуктов оказывают условия проведения реакции комплексообразования, которая сопровождается окислительно-восстановительной реакцией (температура процесса, природа растворителя, наличие кислорода воздуха, выступающего в роли окислителя). Реакция комплексообразования в системе ацетонитрил/DMF привела к получению комплекса меди(II)  $\{[Cu^{II}_2(\text{Bipy})_2(\mu\text{-OH})_2][B_{10}H_{10}]\}_n$ , тогда как проведение реакции комплексообразования в дихлорэтаноле показало возможность его участия в качестве реагента – источника атомов хлора. Большее сродство атомов меди(II) к образованию связи с ионами  $Cl^-$  по сравнению с *клозо*-декаборатным анионом привело к образованию комплексного катиона  $[Cu^{II}(\text{Bipy})_2Cl]^+$  и его выделению в составе соединения  $[Cu^{II}(\text{Bipy})_2Cl]_2[B_{10}H_{10}]$  с *клозо*-декаборатным анионом в качестве противоиона. Полученный результат можно объяснить с позиций принципа ЖМКО: анион  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ , будучи “мягким” основанием, охотнее координируется к “мягким” кислотам, чем к “жестким” кислотам или кислотам, находящимся в промежуточной группе. В частности, в литературе нет ни одного примера комплекса меди(I) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$ , которые выступали бы в качестве противоионов (в таких соединениях всегда присутствует связь металла с борным кластером), как нет примеров комплексов металлов, относящихся к “жестким” кислотам, с кластерными анионами  $[B_nH_n]^{2-}$  во внутренней сфере.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Churakov A.V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.05.018>
2. Kochneva I.K., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 5. P. 591. [Кочнева И.К., Авдеева В.В., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 559.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618050066>
3. 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>
4. 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>
5. Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1210. [Малинина Е.А., Кочнева И.К., Авдеева В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1031.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100085>
6. Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 440. P. 253. [Дзюова А.Э., Авдеева В.В., Полякова И.Н. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 440. № 3. С. 351.] <https://doi.org/10.1134/S0012500811090035>
7. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 657. [Авдеева В.В., Дзюова А.Э., Полякова И.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 746.] <https://doi.org/10.1134/S003602361306003X>
8. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514. [Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 495.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
9. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 335. [Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 334.] <https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
10. Vologzhanina A.V., Korlyukov A.A., Avdeeva V.V. et al. // J. Phys. Chem. Part A. 2013. V. 117. № 49. P. 13138. <https://doi.org/10.1021/jp405270u>
11. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 437. Part 2. P. 79. [Авдеева В.В., Дзюова А.Э., Полякова И.Н. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 437. № 4. С. 488.] <https://doi.org/10.1134/S001250081104001X>
12. Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2012. V. 442. № 1. P. 1. [Дзюова А.Э., Авдеева В.В., Полякова И.Н. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 442. № 1. С. 57.] <https://doi.org/10.1134/S0012500812010016>
13. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2011.
14. Mi P., Yanagie H., Dewi N. et al. // J. Control. Release. 2017. V. 254. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.03.036>
15. Hawthorne M.F., Lee M.W. // J. Neuro-Oncol. 2003. V. 62. P. 33.
16. Barth R.F., Coderre J.A., Vicente M.G. et al. // Clin. Cancer Res. 2005. V. 11. P. 3987. <https://doi.org/10.1158/1078-0432>
17. Plešek J. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269.
18. Reed C.A. // Chem. Commun. 2005. P. 1669. <https://doi.org/10.1039/B415425H>
19. Teixidor F., Viñas C., Demonceau A. et al. // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305.
20. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Organomet. Chem. Research Perspectives / Ed. Irwin R.P. Nova Publ., 2007.
21. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 11. P. 1433. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
22. Leśnikowski Z.J. // J. Med. Chem. 2016. V. 59. P. 7738. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932>
23. Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 7. P. 993. [Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Мустяца В.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 7. С. 1102.]
24. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 23. P. 3885.
25. APEX2 (V. 2008, 6-1), SAINT (V7.60A), SADABS (2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008–2009.
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
27. Drozdova V.V., Malinina E.A., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 1. P. 52. [Дроздова В.В., Малинина Е.А., Полякова И.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 57.] <https://doi.org/10.1134/S003602360701010X>
28. Drozdova V.V., Zhizhin K.Yu., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 7. P. 996. [Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1072.] <https://doi.org/10.1134/S0036023607070042>
29. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. // Adv. Inorg. Chem. New York: Wiley-Interscience, 1999.
30. Muetterties E.L., Knoth W.H. Polyhedral Boranes. New York: Dekker, 1968.
31. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
32. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
33. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
34. 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>
35. Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
36. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 66. P. 16819. <https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
37. Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Malinina E.A. et al. // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015>
38. Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 955. <https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
39. Kester J.C., Keller D., Huffman J.C. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 5438. <https://doi.org/10.1021/ic00102a015>