

На правах рукописи



Кочнева Ирина Константиновна

**Координационные соединения Cu и Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и
азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bra*); синтез, строение, свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2018

Работа выполнена в лаборатории химии легких элементов и кластеров ФГБУН
Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Научный руководитель:	Малинина Елена Анатольевна , доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Официальные оппоненты:	Сиваев Игорь Борисович , доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории алюминий- и борорганических соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Булычев Борис Михайлович , доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких давлений, кафедры химической технологии и новых материалов ФГБОУ УВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»
Ведущая организация:	ФГБОУ УВО «МИРЭА — Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «28» ноября 2018 года в 11.00 на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Аннотация разослана « » 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01,
кандидат химических наук

[Handwritten signature]

А.Ю.БЫКОВ

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6-12$) представляют обширный класс полиэдрических соединений, остов которых состоит целиком из атомов бора и наряду с фуллеренами, являются одними из немногих примеров полностью неметаллических кластеров. Химия анионов $[B_nH_n]^{2-}$ не проста и разнообразна, и составляет самостоятельный раздел химии бора.

Факт существования этих систем и их химическое поведение во многом определяется наличием делокализованной электронной плотности и пространственно-ароматическим характером химической связи, что существенно отличает их и их свойства от большинства гидридных соединений бора. Высокая термическая и кинетическая стабильность борных систем, ярко выраженная тенденция к реакциям замещения позволили вплотную подойти к решению ряда прикладных задач, в первую очередь для использования этих соединений в целях ВНЗТ опухолей¹. Особенности строения анионов-лигандов $[B_nH_n]^{2-}$, существенно расширяют круг проблем, обсуждаемых в классической координационной химии, и заслуживают особого внимания исследователей, поскольку открывают широкие возможности для фундаментальных исследований, проводимых на стыке химии координационных соединений и специфической химии кластерных анионов бора. Среди таких проблем можно выделить: получение и исследование строения и свойств комплексных соединений с различными типами связей металл-кластер бора; изучение вторичных взаимодействий, обусловленных природой кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$, их влияния на формирование координационной сферы и элементарной ячейки комплексов; рассмотрение изомерии образующихся комплексов.

На процесс комплексообразования, строение образующихся комплексов и характер связывания металл-полиэдр ($M-[B_nH_n]^{2-}$) существенно влияет как природа металла-комплексообразователя, так и природа кластерных анионов бора. Рассматриваемые лиганды представляют собой объемные многогранники, и во взаимодействие с металлом могут быть вовлечены вершины, ребра или грани борного полиэдра отдельно или в комбинациях, поэтому *клозо*-бороводородные анионы представляют собой самостоятельный класс полидентатных лигандов в координационной химии.

Основные области практического применения кластерных соединений бора остаются неизменными, начиная с 1960-х годов, и в основном основываются на их свойствах. Это направления, связанные с высокой энергоемкостью гидридных соединений бора: их

¹ King, R. B. Three-Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules / R. B. King // *Chem. Rev.* – 2001. – vol. 101 –p. 1119.

используют в качестве добавок высококалорийных авиационных и ракетных топлив^{2,3} в пиротехнике и во взрывном деле в качестве инициаторов горения⁴. Высокая нейтронопоглощающая способность соединений бора (сечение захвата нейтронов изотопа бора-10 составляет 3600 барн) востребована для создания прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий с хорошей адгезией к различным материалам^{5,6}, а также нейтронозащитных тканей⁷. Специфические свойства перхлорированного производного *клозо*-декаборатного аниона нашли свое применение в качестве добавок в электролиты для электрохимических источников тока⁸. Было предложено использовать некоторые соединения для получения карбида бора, боридов титана, ниобия, молибдена, вольфрама, кобальта, магния, бериллия⁹, в качестве секвеструющих агентов для тяжелых металлов¹⁰.

Комплексные соединения на основе кластерных анионов бора также имеют широкое применение в различных областях науки и техники¹¹. В настоящее время активно развиваются направления, связанные с синтезом комплексных соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, в том числе магнитными, основываясь на которых возможно использование подобных комплексов для создания квантовых ячеек, способных выступать в качестве элементов запоминающих устройств. При взаимодействии с электромагнитным полем такие комплексные единицы способны изменять свойства поля, что может быть использовано в лазерной технике, медицине, оптике и смежных областях науки и техники.

В настоящее время координационная химия в основном развита для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$; синтезировано и охарактеризован ряд внутрисферных координационных соединений металлов мягких-кислот в том числе с конкурентоспособными лигандами. Изучены реакции комплексообразования с металлами, имеющими несколько устойчивых степеней окисления, сопровождающиеся окислительно-восстановительными процессами (ОВР).

Додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ является высшим представителем в ряду анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6-12$), обладает наименьшей реакционной способностью и менее выраженными восстановительными свойствами. Геометрия кластерного аниона представляет

² Schubert, D. Borax Pioneer / D. Schubert // 2001. – vol. 20 – p. 8, 2001.

³ Clark, J. D. Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants / J. D. Clark // Rutgers University Press: New Brunswick. – 1972. – p. 120.

⁴ Mader, C. L. Research Report of Los Alamos Scientific Laboratory LA-2343 (<http://lib-www.lang.gov/cgi-bin/getfile?00419929.pdf>) / C. L. Mader and L. C. Smith // 1959.

⁵ Penderoux, J. Preparation de L'ion enrichi en bore 10 en vue de son utilisation en solution aqueuse comme absorbuere de netrons dans un reacteur nucleaire eue lourde (Commissariat a l'energie atomique rapport CEA-R-446) / J. Penderoux // Cif-Suz-Yvette (France), 1973.

⁶ Heying, T. L. Polymers containing clusters of boron atoms / T. L. Heying // Progress in boron chemistry. – 1970. – vol. 2 – p. 119.

⁷ Knoth, W. H. Polyamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Patent US 3354121.

⁸ Johnson, J. W. Lithium closo-borane electrolytes. Preparation and characterization / J. W. Johnson and J. P. Brodly // J. Electrochem. Soc. – 1982. – vol. 129 – p. 2213.

⁹ Hanslik, T. Borides of Transition Metals. Patent CZ 153828.

¹⁰ Parshall, G. W. Hydrogen generation by hydrolysis or alcoholysis of a polyhydropolyborate. - Group VIII metal mixture. Patent US 3166514.

¹¹ Сиваев, И. Б. Соли азотсодержащих гетероциклических соединений с полиэдрическими борановыми анионами: от ионных жидкостей до высокоэнергетических материалов / И. Б. Сиваев // Хим. Гетероцикл. Соед. – 2017. – т. 53 – № 6/9 – p. 638.

собой икосаэдр, в котором КЧ всех атомов бора равно 6. Следует отметить, что именно этот факт и привел к тому, что координационную способность аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ исследователи долгое время относили к «нулевой», тем самым не рассматривая его, в качестве потенциального лиганда. Совокупность вышеперечисленных факторов вносит определенные коррективы в процесс исследования реакций комплексообразования с участием аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Варьирование природы металла, лигандов, условий проведения реакций позволяет определять процессы, сопровождающие реакции комплексообразования и вносящие существенные коррективы в ход основных процессов. Анализ особенностей строения синтезированных соединений позволяет сделать основополагающие выводы о влиянии различных факторов на протекание процессов комплексообразования в системах металл-кластерный анион бора. Полученные данные могут рассматриваться как вклад в развитие координационной химии переходных металлов, а также важны с позиций расширения путей использования комплексных соединений с кластерными анионами бора при создании новых промышленно важных материалов, разработке магнитных материалов, создании супрамолекулярных структур и т.д.

Целью исследования является изучение процессов комплексообразования с участием аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в зависимости от природы металла-комплексообразователя и природы конкурирующих лигандов. Изучены реакции комплексообразования металлов-мягких кислот по Пирсону (Cu(I) и Ag(I)) в присутствии N-донорных лигандов L и кластерного аниона бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с учетом процессов, сопровождающих реакции комплексообразования; исследованы влияние условий реакций на состав и строение образующихся комплексов.

Задачами настоящего исследования являются:

Разработка методик синтеза и синтез комплексов меди и серебра(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L;

Изучение процессов, сопровождающих реакции комплексообразования: ОВР с участием солей металлов и кластера бора, реакции без ОВР;

Определение состава и строения образующихся комплексов, условий и закономерностей их образования;

Исследование особенностей строения и установление закономерности в ряду состав – структура – свойства для ряда новых комплексных соединений Cu(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L.

Научная новизна исследования

Получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов Cu(I)/Cu(II), Ag(I) с кластерным анионом бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в присутствии азагетероциклических

лигандов L. Определено влияние металла, кластерного аниона бора, лиганда и растворителя на ход процессов комплексообразования, состав и строение продуктов реакций.

Впервые систематически исследованы процессы, сопровождающие реакции комплексообразования с участием кластерного аниона бора, определено влияние реагентов и условий реакций на ход процессов, состав и строение образующихся продуктов. Изучены процессы комплексообразования в условиях ОВР и без в системах $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ag}^{\text{I}})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Разработаны методы синтеза биядерных и полимерных комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = 2,2'-бипиридил (*bipy*), 2,2'-бипиридиламин (*bpa*), 1,10-фенантролин (*phen*)). Впервые получены примеры биядерных комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*) и трифенилфосфином (Ph_3P). Получен тетраядерный комплекс $\text{Ag}(\text{I})$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическим лигандом *bipy*, в котором наблюдается связь Ag–Ag.

Разработаны методы синтеза моно-, би-, три- и тетраядерных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и смешаннокатионного соединения $\text{Cu}(\text{I,II})$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*).

Обобщены особенности строения синтезированных соединений. Для ряда соединений меди изучены магнитные свойства и получены данные магнитной восприимчивости.

Практическая значимость результатов исследования

В ходе выполнения исследования разработаны способы получения комплексных соединений металлов-мягких кислот Cu, Ag с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*). Полученные в работе комплексные соединения $\text{Cu}(\text{II})$ могут быть использованы в качестве моделей молекулярных магнетиков для изучения обменных процессов между атомами металлов; координационные полимеры серебра на основе аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ за счет его размера и многообразия вариантов координации борного кластера образуют элементарные кристаллические ячейки различного строения, в которых формируются полости разного размера, позволяющие потенциально сорбировать малые молекулы и атомы.

Положения, выносимые на защиту

1. Реакционная способность аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования металлов ($\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$) в присутствии лигандов L с учетом физико-химических характеристик исходных реагентов;

2. Синтез новых 25 координационных соединений;

3. Анализ процессов, сопровождающих реакции комплексообразования: комплексообразование в условиях ОВР и в отсутствии окислительно-восстановительных процессов.

4. Особенности строения синтезированных соединений и закономерности в ряду состав – структура – свойства.

Апробация результатов исследования Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: V-VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2015, 2016, 2017), 7th European Conference on Boron Chemistry, (Суздаль, 2016), XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry (Екатеринбург, 2016), X Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЕВ-2017» (Санкт-Петербург, 2017), V International Conference "Chemistry and Chemical Technology" (Ереван, 2017).

Публикации Основные материалы диссертации представлены в 7 статьях и 9 тезисах докладов на вышеуказанных конференциях.

Личный вклад автора Диссертантом самостоятельно сформулированы основные задачи, выполнен весь объем экспериментальных исследований по синтезу новых координационных соединений металлов с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, отработаны методики получения монокристаллов для РСА. Совместно с соавторами проведены физико-химические исследования синтезированных соединений, проанализирован массив полученных физико-химических данных, на основании чего сформулированы выводы.

Структура и объем работы Работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы. Объем работы составляет 170 страниц и включает 55 рисунков, 23 схемы и 31 таблиц.

Благодарности

ИК и КР спектры записаны в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н. Гоевой Л. В.

Магнитные исследования выполнены в лаборатории магнитных исследований ИОНХ РАН, в.н.с., д.х.н. Мининым В.В., с.н.с., к.ф.-м.н. Уголкиной Е.А., с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н.

Рентгеноструктурные исследования выполнены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н.

Поляковой И. Н.

Содержание работы

Введение включает актуальность темы исследования, выбор объектов и предмета исследования, определение цели и задач диссертационной работы. По результатам определены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 (литературный обзор). Глава содержит анализ, обобщение литературных данных и отражает современное состояние координационной химии по теме «Координационные соединения Cu(II) и Ag(I) с азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*)». Проанализированы методики синтеза комплексных соединений, подробно рассмотрено строение известных комплексов. На основании анализа литературных данных определены цель и задачи настоящего исследования.

Глава 2 (экспериментальная часть) В главе изложены оригинальные методики синтеза комплексных соединений, позволяющие получать в зависимости от условий реакций комплексы меди и Ag(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L различного состава и строения. Приводятся данные элементного анализа, ИК-, ЭПР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также характеристики используемых в работе приборов.

Методы и база исследования

Элементный анализⁱ (C, H и N) осуществляли на приборе CHNS-3FA 1108 (Carlo Erba). **Определение содержания B, Cu и Ag** выполнено методом ICP MSⁱⁱ на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. **ИК спектрыⁱⁱⁱ** записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . **КР спектры** - на ИК спектрофотометре VERTEX 70 с приставкой RAM II FT-Raman module. **ЭПР спектры^{iv}** твердых образцов получены на радиоспектрометре ELEXSYS – 680X фирмы «Bruker». **Магнитную восприимчивость** исследовали в диапазоне температур 300–2 К на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC намагниченности PPMS 9 фирмы Quantum Design. **Рентгеноструктурные исследования^v** проводились на автоматических дифрактометрах Bruker AXS P4, Bruker AXS SMART и Bruker APEX DUO CCD (излучение MoK α , графитовый монохроматор).

Используемые далее номера комплексов соответствуют номерам комплексов текста диссертационной работы.

Глава 3 (обсуждение результатов)

1. Координационные соединения меди(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*).

Особенность получения комплексов Cu(II) в присутствии анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в первую очередь определяется их восстановительной способностью, которая количественно

характеризуется соответствующим значением электронного химического потенциала: $\mu[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-} = 8.33$, $\mu[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} = 6.09$ и $\mu[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-} = 5.50$ эВ, которое существенно уменьшается в ряду $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-} > [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} > [\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (оценки в DFT приближении B3Lур/6-31+G*)¹². В свою очередь низкая восстановительная способность аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ не исключает возможность проведения реакций комплексообразования, исходя из солей или комплексов Cu(II).

Учитывая низкую восстановительную способность аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, координационные соединения получали либо в условиях протекания ОВР, либо в отсутствии окислительно-восстановительных процессов. В первом случае в качестве источника меди использовали катионные комплексы Cu(I) состава $\text{Cat}[\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ или соли Cu(I). Во втором – соли Cu(II) или предварительно полученные комплексы Cu(II) с азагетероциклическими лигандами. В последнем случае предполагалось проведение реакции обмена противоионами. Реакции проводили в органических растворителях CH_3CN , DMF или в смесях DMF/ CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{I}_2$; лиганды L использовали в свободном виде или в составе предварительно полученных комплексов: $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4)\text{Cl}_2\cdot\text{bipy}\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4)\text{Cl}_2\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-CO}_3)_2(\text{bpa})_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ или $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$.

1.1. Комплексообразование в условиях ОВР - система $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

Ранее^{13,14} было показано, что при взаимодействии CuCl с *phen* или *bipy* в смеси DMF/ CH_3CN протекает окисление меди $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$, приводящее к выделению биядерных комплексов меди(II) с мостиковой ($\mu\text{-CO}_3$) группой: $[(\text{Cu}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4)\text{Cl}_2\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{Cu}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4)\text{Cl}_2\cdot\text{bipy}\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-CO}_3)_2(\text{bpa})_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$.

В присутствии аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (в качестве источника ионов меди(I)) использовали анионный комплекс $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCu}^{\text{I}}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ при двукратном избытке лигандов L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}$) независимо от используемого растворителя, селективно с высоким выходом, образуются биядерные комплексы меди(II) состава $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_4(\mu_2\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{solv}$.

ⁱ Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН

ⁱⁱ Исследование образцов методом ICP MS выполнено зав. АИЦ ФГУП «ИРЕА», к.х.н. Ретивовым В.М.

ⁱⁱⁱ ИК и КР спектры записаны в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н. Гоевой Л.В.

^{iv} Магнитные исследования выполнены в лаборатории магнитных исследований ИОНХ РАН в.н.с., д.х.н. Мининым В.В., с.н.с. к.ф.-м.н. Уголкиной Е.А., с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н.

^v Рентгеноструктурные исследования выполнены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н. Поляковой И.Н.

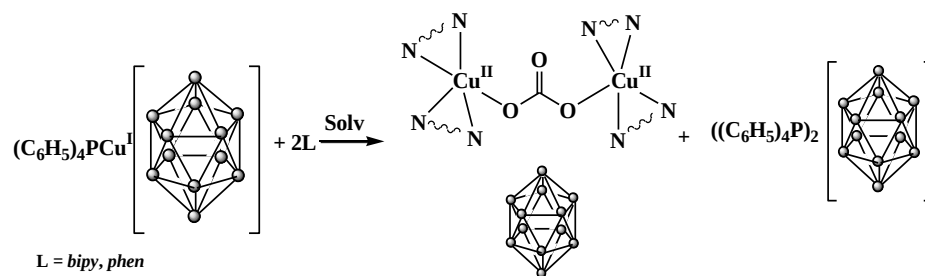
¹² Кочнев, В. К. Теоретическое исследование реакций отрыва водорода H_2 от моноанионов $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6-9, 11$) / В. К. Кочнев, В. В. Авдеева, Е. А.

Малинина и Н. Т. Кузнецов // *Журн. Неорг. Хим.* – 2014 – т. 59 – с. 1512.

¹³ Avdeeva, V. V. Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I,II) complexes with 1,10-phenanthroline and the closo-decaborate anion / V. V. Avdeeva, A. E. Dziova, I. N. Polyakova, E. A. Malinina, L. V. Goeva and N. T. Kuznetsov // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – vol. 430 – p. 74.

¹⁴ Дзюва, А. Э. Анти-син- и анти-анти-координация мостиковой CO_3 -группы в биядерных комплексах: синтез, строение, магнитные свойства / А. Э. Дзюва, В. В. Авдеева, И. Н. Полякова, Е. А. Малинина, А. В. Ротов, Н. Н. Ефимов, Е. А. Уголкина, В. В. Минин и Н. Т. Кузнецов // *Журн. Неорг. Хим.* – 2014. – т. 59 – с. 51.

Схема 1 Образование биядерных комплексов Cu(II) состава $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_4(\mu_2\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{solv}$



Полученные комплексы $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**5**), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**) были идентифицированы на основании данных элементного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии. Строение монокристаллов установлено методом РСА. Для комплексов (**7**) и (**11**) изучены магнитные свойства.

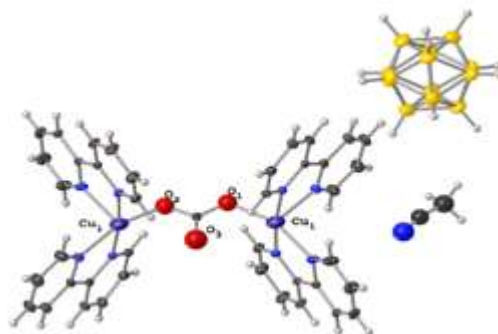


Рисунок 1. Строение комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**5**)

ЭПР исследования комплексов общей формулы $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{L})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллических соединений $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**7**) и $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**) исследована в диапазоне температур 300-2 К. Эффективный магнитный момент атома меди менялся в этом диапазоне для (**7**) от 0.44 до 2.06 МВ, для (**11**) от 0.93 до 1.84 МВ. В диапазоне температур от 70 – 300К температурная зависимость магнитной восприимчивости (**11**) описывается формулой Блини – Бауэrsa для обменно-связанной пары спинов $S = 1/2$ при $g = 2.20$, $J = -40 \text{ см}^{-1}$. Спектры ЭПР соединений (**7**), (**11**) (рис. 2) описываются ромбически-искаженным спиновым гамильтонианом с тонкой структурой для полного спина $S = 1$:

$$\hat{H} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Где, S_x , S_y , S_z – проекции полного спина на оси x , y , z соответственно; D , E – компоненты тензора тонкого взаимодействия, g_x , g_y , g_z – компоненты g -тензора; H – приложенное магнитное поле.

Теоретическая симуляция спектров соединений (**7**), (**11**) приведена на рисунке 2, значения наилучших параметров спин-гамильтониана представлены в таблице 1. Значения

параметров спин-гамильтониана соединений **(7)**, **(11)** находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами, путем минимизации функционала ошибки

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N$$

здесь Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H , Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H , N – число точек.

Теоретические спектры строили способом, описанным в работе¹⁵. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса¹⁶. В ходе минимизации варьировали g – факторы, параметры тонкого взаимодействия, ширины и формы линий.

Таблица 1. Значения параметров спин-гамильтониана для комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ **(7)** и $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot \text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ **(11)**

Параметры	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	g_x	g_y	g_z
(7)	0.03246	0.00596	2.058	2.042	2.276
(11)	0.03211	0.00763	2.075	2.021	2.223

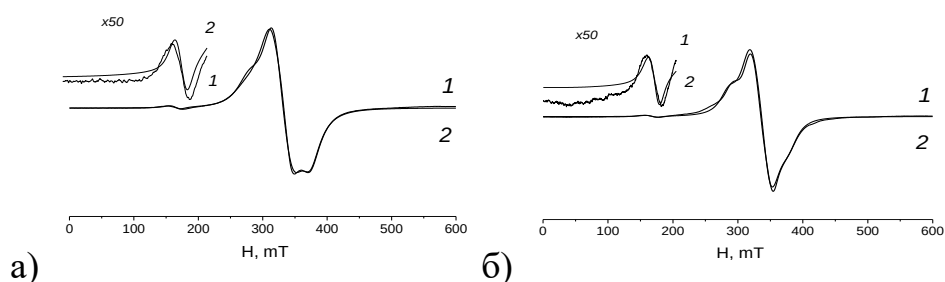


Рисунок 2. Спектры ЭПР поликристаллических образцов $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ **(7)** (а) и $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot \text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ **(11)** (б) при $T = 295$ К (1- эксперимент, 2- теория)

Среди синтезированных соединений обращает на себя внимание комплекс состава: $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot \text{DMF}$ **(11)** с *анти-анти*-координацией ($\mu\text{-CO}_3$) группы. В димере между атомами $\text{Cu}(\text{II})$ ($\text{Cu}\dots\text{Cu} - 5.107 \text{ \AA}$) наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия.

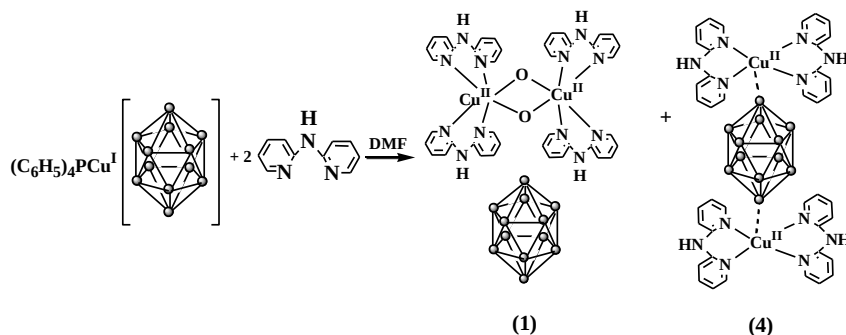
Природа азагетероциклического лиганда L оказывает существенное влияние на состав и строение конечных продуктов. Так, в случае *бра*, взаимодействие по схеме 2 приводит к

¹⁵ Ракитин, Ю. В. Интерпретация ЭПР Спектров Координационных Соединений / Ю. В. Ракитин, Г. М. Ларин и В. В. Минин // Москва: Наука, 1993

¹⁶ Лебедев, Я. С. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов / Я. С. Лебедев и В. И. Муромцев // Москва: Химия, 1972.

образованию смеси продуктов биядерного комплекса Cu(II) с мостиковыми OH-группами состава $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_4(\mu_2\text{-OH})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}$ **(1)** (голубые) и мооядерного комплекса $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpa})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ **(4)** (темно-зеленые), продукты разделяли механически.

Схема 2 Образование комплексов **(1)** и **(4)**



Образование биядерного комплекса формулы $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{bpa})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}$ отмечено и при взаимодействии $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCu}^{\text{I}}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с предварительно полученным комплексом $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-CO}_3)_2(\text{bpa})_2)\cdot \text{H}_2\text{O}]$ в DMF. Согласно данным РСА, биядерные комплексы общей формулы $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{bpa})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}$, синтезированные по различным методикам, представляют собой две полиморфные модификации. Анализ структур в базе данных Кембриджского университета¹⁷ показал, что в комплексе $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{bpa})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}$ **(1)** впервые реализуется неискаженная плоско-квадратная геометрия (угол отклонения от плоскости 0°) координационного окружения атомов Cu. В комплексе $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{bpa})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ **(3)** происходит незначительное искажение плоской координации (угол отклонения от плоскости $\sim 5^\circ$) за счет π - π стейкинг взаимодействий между лигандами соседних комплексов при упаковке кристалла. Расстояния Cu-N находятся в диапазоне 2,003-2,016 Å для **(1)** и 1,979(1)-2,004(1) для **(3)**; Cu-O находятся в диапазоне 2,365 и 1,927(1)-1,943(1) Å для **(1)** и **(3)**, соответственно. Расстояние π - π стейкинг взаимодействия для **(3)** 3.645 Å, угол 0° .

Проведение реакций комплексообразования, исходя из CuCl в DMF в присутствии L (L = *bipy*, *bpa*), привело к выделению комплексов Cu(II), содержащих мооядерные комплексные катионы различного состава: $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}$ **(10)** и $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpa})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{DMF}$ **(2)**, строение которых определено методом РСА.

1.2. Комплексообразование в условиях ОВР - система $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ag}^{\text{I}})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{L}/\text{solv}$

Среди исследованных взаимодействий особое внимание заслуживают реакции получения комплексов Cu(II) в присутствии соединений Ag(I), например, $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$, $[\text{CsAg}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ или $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$. В реакционном растворе, содержащем одновременно два металла Cu(I) и Ag(I), наряду с окислением Cu^+ до Cu^{2+} в присутствии L наблюдается

¹⁷ Groom, C. R. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect / C. R. Groom and F. H. Allen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – vol. 53 – p. 662.

восстановление $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$. В результате ОВР из реакционных растворов выделяются преимущественно полиядерные координационные соединения Cu(II) .

При взаимодействии $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ и CuCl с *bipy* (Схема 3) и $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCu}^{\text{I}}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$ (Схема 4) в качестве основного продукта выделяется трехъядерный комплекс состава $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (**6**), выход которого $\sim 50\%$. Следует отметить, что в качестве вторых продуктов, с низким выходом, выделяются комплексы $[[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{bipy})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}]_n$ (**7**) ((**7**) образуется также селективно при взаимодействии $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCu}^{\text{I}}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с *bipy* в DMF)) и моноядерный комплекс $[[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})(\text{DMF})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]_n$ (**8**), соответственно.

Схема 3 Образование комплексов (**6**) и (**7**)

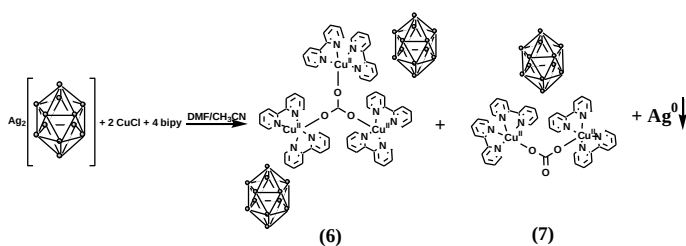
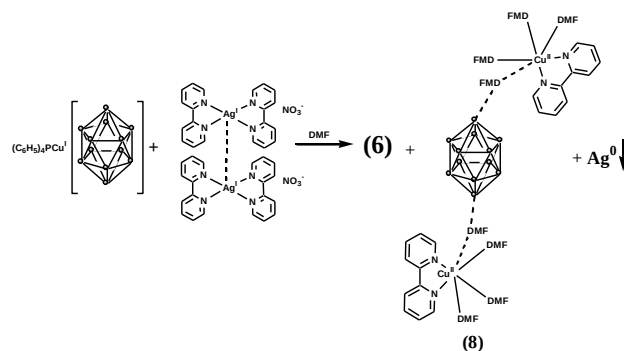


Схема 4 Образование комплексов (**6**) и (**8**)



Строительными единицами кристалла (**6**) являются катионы $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6]^{4+}$ (Рис. 3), анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и сольватные молекулы DMF и H_2O . В комплексе наблюдается $\mu_3\text{-}\eta^1\eta^1\eta^1$ координация карбонатной группы, при которой каждый атом кислорода связан с атомом Cu(II) . Катион имеет *син-анти*-конфигурацию по отношению ко всем связям C-O. Расстояния Cu-Cu: - 4.663, 4.666 и 4.888 Å. Для комплекса изучены магнитные свойства.

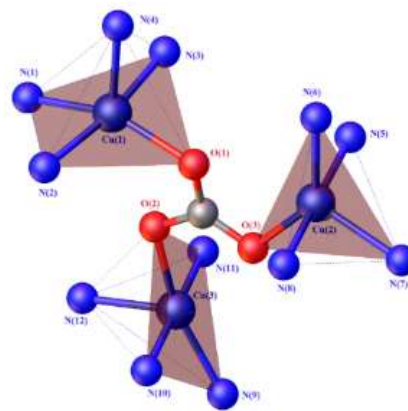


Рисунок 3 Структура катионной части комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (**6**) (атомы углерода и водорода лигандов *bipy* не показаны)

ЭПР исследования комплекса $[\text{Cu}_3(\text{bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 4,5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллического образца $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (**6**) была исследована в интервале температур 2-300 К. Магнитный момент атома меди менялся в диапазоне температур от 1.33 до 1.98 μ_B .

При интерпретации магнитной восприимчивости трехъядерного комплекса использовался спиновой гамильтониан (СГ)

$$\hat{H} = -2J_1 \cdot (S_1 S_2 + S_1 S_3) - 2J_2 S_2 S_3 \quad (1)$$

Три взаимодействующих спина 1/2 могут образовать одно состояние с полным спином 3/2 и два состояния с полным спином 1/2. Собственные энергии спиновых состояний $E(3/2) = -J_1 - J_2/2$, $E_1(1/2) = 3J_2/2$, $E_2(1/2) = 2J_1 - J_2/2$. Магнитная восприимчивость трехядерного комплекса рассчитывалась по известному уравнению¹⁸:

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \beta^2}{kT} \frac{1/2 \cdot \exp\left(-\frac{E_1(1/2)}{kT}\right) + 1/2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2(1/2)}{kT}\right) + 5 \cdot \exp\left(-\frac{E(3/2)}{kT}\right)}{2 \cdot \exp\left(-\frac{E_1(1/2)}{kT}\right) + 2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2(1/2)}{kT}\right) + 4 \cdot \exp\left(-\frac{E(3/2)}{kT}\right)}.$$

Наилучшее согласие с экспериментом достигается при $2J_1 = 9.82 \text{ см}^{-1}$, $2J_2 = -8.26 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2.14$. На рис. 4 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости χ ($\text{см}^3/\text{моль}$) комплекса $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (**6**). При таком значении параметров СГ энергия спинового состояния $E(3/2)$ лежит между энергиями $E_1(1/2)$ и $E_2(1/2)$ (Рис. 5 (б)).

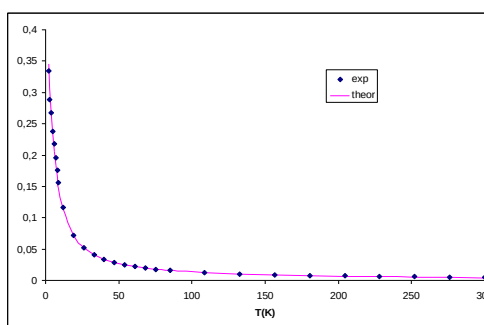


Рисунок 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ ($\text{см}^3/\text{моль}$) комплекса $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (**6**)

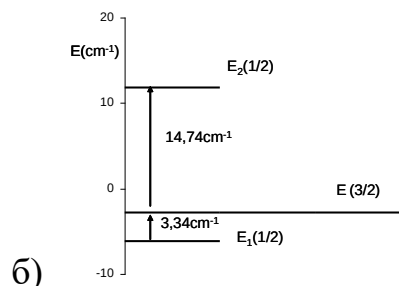
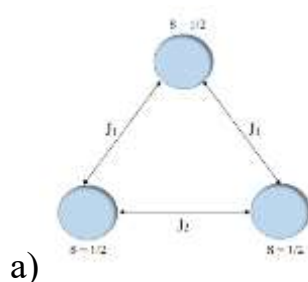


Рисунок 5. Геометрическая модель обмена в трехядерном комплексе $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (а); схема расположения энергий спиновых состояний трехядерного комплекса при наилучших параметрах СГ (1) (б)

¹⁸ Калинин, В. Т. Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости в химии / В. Т. Калинин и Ю. В. Ракитин // Москва: Наука, 1980

Спектр ЭПР комплекса **(6)** моделировали как сумму трех комплексов, два из которых имеют спин 1/2 и один – спин 3/2. Концентрации комплекса в различных спиновых состояниях рассчитывались из Больцмановских заселенностей соответствующих уровней. Спектр комплекса описывается суммой ромбически-искаженного спинового гамильтониана с тонкой структурой (1) (для спина 3/2) и двух ромбически-искаженных спиновых гамильтонианов, не имеющих тонкой структуры (2) для комплексов со спином 1/2. Гамильтониан с тонкой структурой имеет вид:

$$\hat{H}_{3/2} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2)$$

где $S = 3/2$ полный спин, S_x, S_y, S_z – проекции полного спина на оси x, y, z соответственно; D, E – компоненты тензора тонкого взаимодействия, g_x, g_y, g_z – компоненты g -тензора; H – приложенное магнитное поле.

Спин-гамильтониан комплексов со спином 1/2 (2) имеет следующий вид:

$$\hat{H}_{1/2} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) \quad (3)$$

где S полный спин комплекса, $S = 1/2$. Параметры двух различных комплексов со спином 1/2 приняты равными.

В настоящей работе компьютерная симуляция спектра ЭПР соединения проводилась с использованием метода Белфорда¹⁹. Параметры D и E и компоненты g -тензора приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения параметров D и E СГ(1) и компоненты g -тензора СГ (1) и (2) для $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ **(6)**

Параметры	$S_{\text{спин}}$	$C, \%$	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	g_x	g_y	g_z
(6)	1/2	66,6			2.050	2.100	2.210
(6)	3/2	33,4	0.01767	0.013	2.110	2.030	2.190

ЭПР спектр соединения $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ **(6)** интересен тем, что в области ~ 1000 Гс имеется мало интенсивный переход в дополнение к обычному «запрещенному» переходу в половинном поле (Рис. 6 (а)). Формально это переход между состояниями $|-3/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$ с $\Delta M = \pm 3$. Наличие этого «дважды запрещенного перехода» свидетельствует, что в системе присутствует состояние с полным спином $S = 3/2$. В действительности тензор тонкого взаимодействия, при условии, что $D, E \ll h\nu$, примешивает

¹⁹ Belford, G. / G. Belford, R. L. Belford and J. F. Burkhaven // *J. Magn. Res.* – 1973. – vol. 11 – p. 2749

к состоянию $|3/2\rangle$ состояние $|-1/2\rangle$, а к состоянию $|-3/2\rangle$ состояние $|1/2\rangle$, что делает возможным подобный переход^{15, 20}.

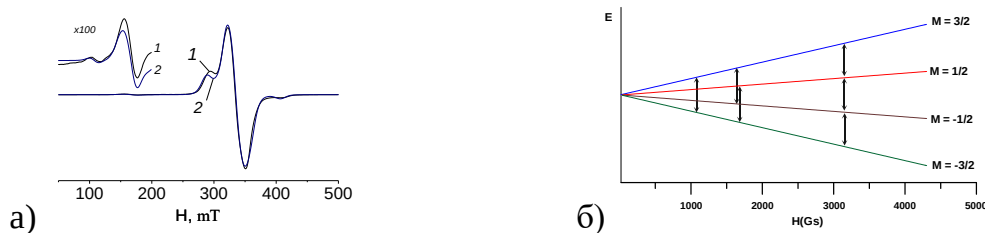
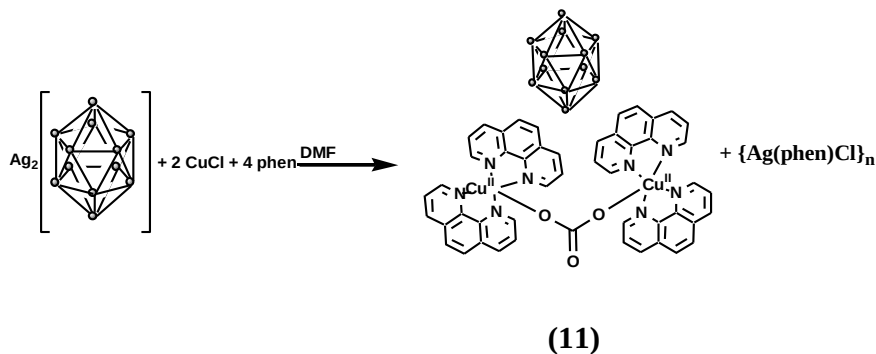


Рисунок 6. а) Спектр ЭПР поликристаллического $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-CO}_3)(\text{bipy})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4,5\text{DMF}$ (6) при $T = 293\text{ K}$ (1 – эксперимент, 2 – теория) б) Диаграмма энергетических уровней и разрешенных ($H \sim 3000\text{ Гс}$), запрещенных ($H \sim 1500\text{ Гс}$) и "дважды запрещенного" ($H \sim 1000\text{ Гс}$) переходов для спина $S = 3/2$ в предположении $D, E \ll h\nu$.

Таким образом данные магнитной восприимчивости и особенности, обнаруженные в ЭПР спектрах образца, вероятно обусловлены влиянием на систему в целом внешнесферного додекагидро-клозо-додекаборатного аниона. Анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ - представляет собой электрондефицитную систему, способную образовывать многочисленные специфические контакты с участием ВН-групп икосаэдра и молекулами лиганда и/или растворителя по типу В-Н...Н-С, В-Н...Н-О и др²¹. Совокупность этих взаимодействий и особенности электронного строения кластерного аниона бора, вовлеченного в систему обменных процессов вероятно и приводит к необычному магнитному поведению синтезированного трехядерного комплекса.

Как оказалось, в системе $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ag}^{\text{I}})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{L}/\text{solv.}$ состав исходных реагентов и природа органического лиганда L существенно влияют на ход реакции комплексообразования. Так, для лиганда *phen* по схеме 5, включающей те же исходные реагенты, образуется только биядерный комплекс $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11).

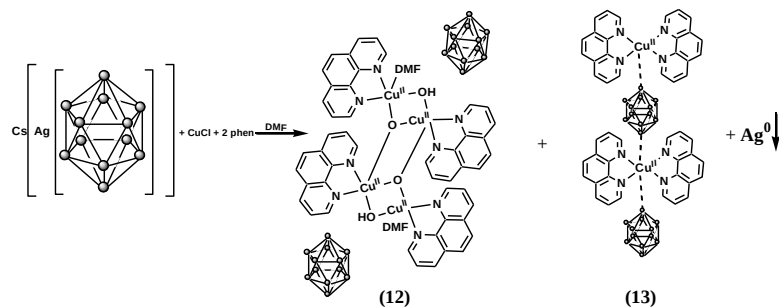
Схема 5. Образование комплекса (11)



²⁰ Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов; в 2х томах / А. Абрагам и Б. Блини // Москва: МИР, 1972

²¹ Малинина, Е. А. Специфические взаимодействия в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) / Е. А. Малинина, В. В. Авдеева, Л. В. Гоева, И. Н. Полякова и Н. Т. Кузнецов // Журн. Неорг. Хим. – 2011. – т. 56 – с. 735

Схема 6 Образование комплексов (12) и (13)



Использование в качестве исходного реагента комплекса $[\text{CsAg}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ в сочетании с CuCl и *phen*, приводит к выделению в качестве основного продукта тетраядерного комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}_4((\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{DMF})_2(\text{phen})_4)[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$ (12) и второго продукта-моноядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{phen})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ (13) (схема 6).

Структура комплекса (12) построена из centrosymmetrical биядерных комплексных катионов $[(\text{Cu}(\text{phen}))(\mu_2\text{-OH})_2(\text{Cu}(\text{phen})\text{DMF})]^{2+}$ (Рис. 7(а)) и анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Каждая палуба состоит из $[\text{Cu}(\text{phen})]$ и $[\text{Cu}(\text{phen})\text{DMF}]$ фрагментов, соединенных двумя ОН-мостиками. Расстояние $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(2)$ 2,9402(3) Å является самым коротким расстоянием Cu-Cu в ядре комплексного катиона. Расстояние $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(1')$ и $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(2')$ составляет 3,1609(3) и 3,6374(4) Å.

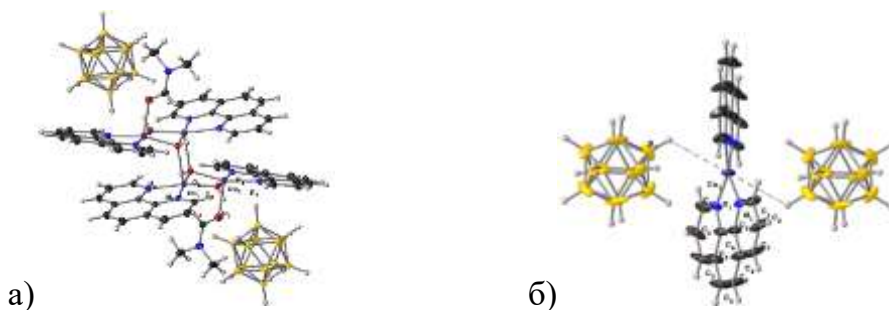


Рисунок 7. а) Строение комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}_4((\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{DMF})_2(\text{phen})_4)[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$ (12) б) Строение комплекса $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ (13)

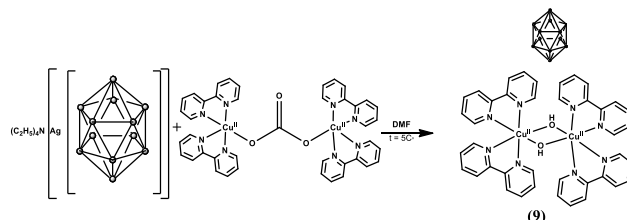
Структура моноядерного комплекса $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ (13) построена из комплексных катионов $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Атом Cu координирует четыре атома N молекул *phen* (Рис. 7(б) **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Длины связей Cu-N составляют 1,993(6) и 2,000(6) Å. Координационный полиэдр атома меди дополнен двумя атомами водорода ВН группы аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Слабые $\text{B}(1)\text{-H}(1)\dots\text{Cu}$ взаимодействия ($\text{H}\dots\text{Cu}$, 2,85 Å, $\text{B}\dots\text{Cu}$, 3,765(7) Å, угол ВНСu , 131°) связывают катионы и анионы в цепи, идущими вдоль оси b.

В случае проведения реакций с *bpa* в системе $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ag}^{\text{I}})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{L}/\text{solv}$ влияние состава исходных реагентов на продукты реакции обнаружено не было. Так, взаимодействие

$[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ или $[\text{CsAg}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ с *bpa* в присутствии CuCl приводит к селективному выделению моноядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{bpa})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{DMF}$ (**2**).

При использовании в качестве исходных соединений соединения Ag и предварительно синтезированного комплекса Cu(II) в реакции с *bipy* удалось селективно синтезировать биядерный комплекс Cu(II) с мостиковой OH-группой (схема 7).

Схема 7 Получение комплекса $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bipy})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{DMF}$ (**9**)



Реакцию проводили в DMF при температуре 5-8°C.

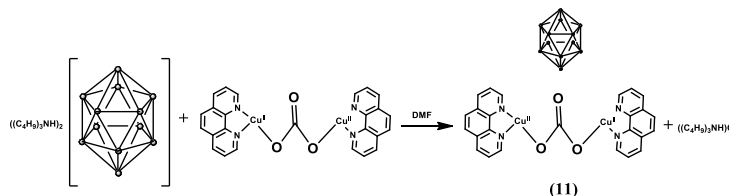
Структура комплекса (**9**) построена из биядерных комплексных катионов $[(\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{OH})_2(\text{DMF})_2)]^{2+}$, аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и молекул DMF. Комплексный катион состоит из $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{DMF}]$ фрагментов, соединенных двумя мостиковыми OH-группами. Расстояние $\text{Cu} \dots \text{Cu}'$ составляет 2.9346(11) Å. При упаковке кристалла между лигандами соседних комплексных катионов наблюдаются π - π стейкинг взаимодействия, расстояние между центрами плоскостей составляет 3,606 Å.

1.3. Комплексообразование в отсутствии ОВР - система $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

Низкая восстановительная способность аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ не исключает возможности получения искоемых соединений на основе солей или предварительно полученных комплексов Cu(II) с азагетероциклическими лигандами L и хлорид-ионами в качестве противоионов. В основном этот процесс сводится к реакции обмена противоионами.

Так, при взаимодействии $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ выделяется биядерный комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)(\text{phen})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**).

Схема 8. Получение комплекса (**11**)

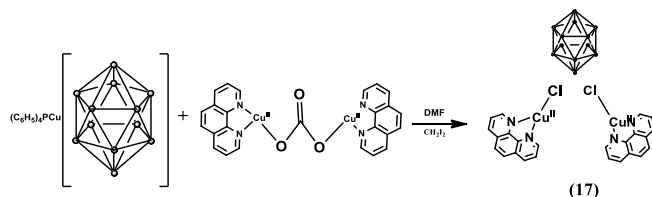


Более сложные превращения были отмечены при взаимодействии $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu_2\text{-CO}_3)_2(\text{bpa})_2)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в DMF. В результате из реакционного раствора был выделен биядерный комплекс состава $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{bpa})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (**3**).

Следует отметить, что природа исходных реагентов и растворителя влияет на состав образующихся соединений. Так, при взаимодействии $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с предварительно

полученным комплексом $[(\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-CO}_3))\text{Cl}_2\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ в смеси $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{I}_2$ образуется мооядерный комплекс Cu(II) состава $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{CH}_2\text{I}_2$ (**17**).

Схема 9. Получение комплекса (**17**)



Несмотря на присутствие в реакционном растворе ионов Cu(I) и Cu(II) ОВР не протекает, фактически образование конечного продукта происходит за счет разрушения комплекса Cu(II) по мостиковой CO_3 -группе с образованием фрагментов $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$, которые выводятся из реакционного раствора крупным анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, при этом присутствующие в реакционном растворе ионы Cl^- дополняют координационное окружение атома Cu(II). Следует отметить, что отсутствие в реакционном растворе конкурентноспособных ионов Cl^- приводит к формированию комплекса состава $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (**13**), в последнем анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, участвует в насыщении координационной сферы Cu(II).

ЭПР исследования комплекса $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{CH}_2\text{I}_2$ (**17**)

Электронное строение мооядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{CH}_2\text{I}_2$ (**17**) (Рис.8) изучено методом ЭПР при $T = 295$ К. Спектр соединения описывается ромбическим спиновым гамильтонианом (СГ) с зеемановским и сверхтонким взаимодействием:

$$\hat{H} = g_z \beta H_z S_z + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + a I_z S_z + b I_x S_x + c I_y S_y$$

где g_z, g_x, g_y – z, x, y - компоненты g -тензора, S_z, S_x, S_y – проекции оператора спина на координатные оси, $S=1/2$, a, b, c – z, x, y - компоненты СТС –тензора, I_z, I_x, I_y – проекции оператора ядерного спина центрального атома меди на координатные оси, $I = 3/2$.

Параметры комплекса находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N$$

В соответствии с теорией релаксации ширину линий задавали выражением

$$\Delta H = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2$$

где m_I – проекция ядерного спина на направление магнитного поля, α, β, γ - параметры. В ходе минимизации варьировали g –факторы, константы СТС, ширины и формы линий комплекса.

Получены следующие параметры СТГ: $g_z = 2.207$; $g_x = 2.116$; $g_y = 2.082$; $a = 2.82 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $b = 4.38 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $c = 6.97 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Необычный для меди(II) вид спектра, а именно появление СТС в высокополевой части спектра, можно объяснить сильным тетраэдрическим искажением координационного полиэдра.

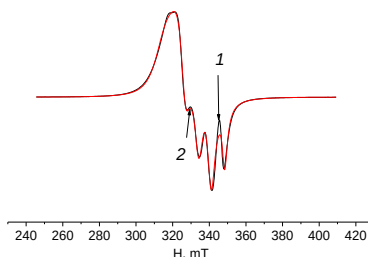
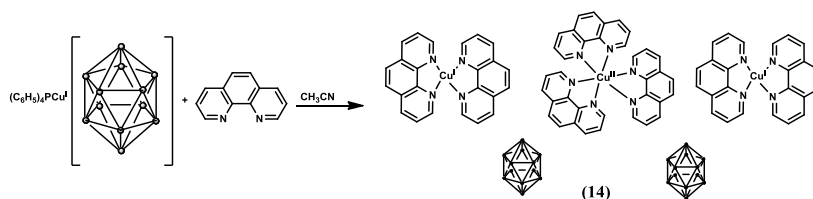


Рисунок 8. Спектр ЭПР поликристаллического образца $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_2\text{I}_2$ ($T = 295 \text{ К}$; 1-эксперимент, 2 – симуляция).

2. Координационные соединения Cu^{I} , Cu^{II} и Cu^{I} с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и *phen*

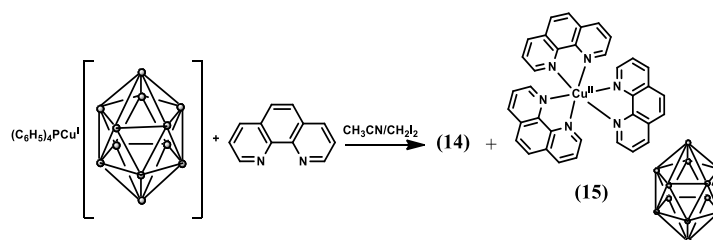
Проведенные исследования реакций комплексообразования, исходя из соединений $\text{Cu}(\text{I})$, показали, что протекание окислительно-восстановительных процессов в системе зависит от восстановительной способности аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, от *L* и от используемого растворителя. Так, например, в случае аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ снижение скорости ОВР было обнаружено в системе $\text{Cu}/(\text{phen})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{solv}$ при использовании в качестве растворителя CH_3CN . В результате по схеме 10 был выделен смешанно катионный комплекс состава $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2]_2\}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$ (**14**).

Схема 10 Образование комплекса $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2]_2\}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$ (**14**)



Анализируя данную реакцию, следует отметить несомненную роль растворителя, в котором окислительно-восстановительный процесс с участием *phen* протекает с меньшей скоростью, что обеспечивает лишь частичное окисление ионов $\text{Cu}(\text{I})$. Образование смешанно катионного комплекса (**14**) наблюдается и в системе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{I}_2$. В указанных условиях из реакционного раствора фракционно была выделена смесь продуктов: комплекс (**14**) и трис-хелатный комплекс меди(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0,45(\text{CH}_2\text{I}_2) \cdot 1,55\text{CH}_3\text{CN}$ (**15**), образующийся из маточного раствора на воздухе во времени (Схема 11)

Схема 11 Получение комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0,45(\text{CH}_2\text{I}_2) \cdot 1,55\text{CH}_3\text{CN}$ (**15**)



Кристаллы гетеровалентного соединения (**14**) построены из катионов $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ анионов (Рис. 9). Атом Cu(1) имеет искаженную октаэдрическую координацию, образованную шестью атомами азота. Длины связей Cu(1)-N составляет 2,034(2) и 2,058(2) Å, а осевые связи удлинены до 2,289(2) Å. Атом Cu(2) координирует четыре атома N лиганда *phen*. Координационное окружение Cu(2) представляет собой искаженный тетраэдр.

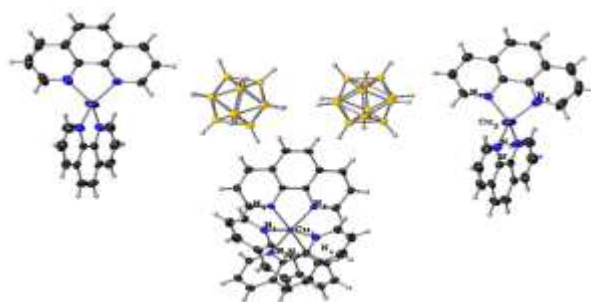
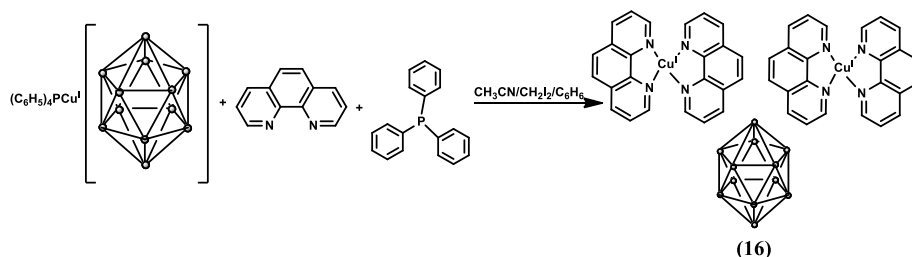


Рисунок 9. Строение комплекса $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2]_2\}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$ (**14**).

Для минимизации ОВР в системе $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и стабилизации комплексов Cu(I) в реакционную систему необходимо введение восстановителя. В качестве восстанавливающих агентов были выбраны редокс-активные реагенты, включающие растворитель (CH_2I_2) и лиганд (Ph_3P). Ранее при получении анионных комплексов Cu(I) состава $[(\text{Cat})\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ (система $\text{Cu}^{\text{II}}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{H}_2\text{O}$), в качестве восстановителя использовали водорастворимые соединения, такие как Na_2SO_3 или SO_2 ²². Существенно минимизировать ОВР в системе $\text{Cu}/(\text{phen})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{I}_2$ удалось введением в реакционный раствор избытка Ph_3P в C_6H_6 и снижением температуры реакции (5-8°C). В результате был выделен катионный комплекс Cu(I) - $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**16**) (Схема 12).

Схема 12. Получение комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**16**)



²² Malinina, E. A. Silver(I) and copper(I) complexes with the closo-decaborate anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ as a ligand / E. A. Malinina, K. Y. Zhizhin, I. N. Polyakova, M. V. Lisovsky and N. T. Kuznetson // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2002. – vol. 47 – p. 1157.

Кристаллическая структура комплекса **(16)** построена из комплексных катионов $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$, анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и молекул (Рис.10). Координационный полиэдр атома Cu(I) в **(16)** аналогичен полиэдру комплекса **(14)**, а именно четыре атома N образуют искаженный тетраэдр. Связи Cu-N (2.0113(18) и 2.0642(19) Å) имеют примерно такую же длину, что и в **(14)**. Тетраэдр меди(I) в комплексе **(16)** сплюснен.

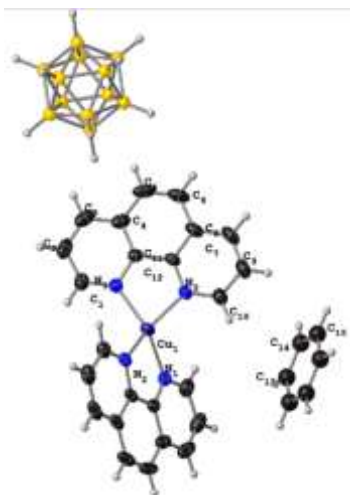


Рисунок 10. Строение комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ **(16)**.

Следует отметить, что при формировании координационного окружения ионов Cu(I) мягкое основание – (Ph_3P) оказалось не конкурентоспособным бидентатному *phen*, как, в прочем, и анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, который в соединении выполняет роль противоиона.

На основании литературных и экспериментально полученных данных, для кластерных анионов бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) можно сделать следующее заключение; в присутствии аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, проявляющего высокую восстановительную способность, получение смешаннокатионных комплексов Cu(I,II) и комплексов Cu(II) с L, исходя из комплексов Cu(I) сводится к инициированию процесса окисления Cu(I). В случае аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ для получения смешаннокатионных комплексов и комплексов Cu(I) необходимо в системе $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{solv}$ подавление процесса окисления $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$. Для реализации этих задач требуются принципиально разные подходы: для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ кардинальное изменение физико-химических параметров реакции, таких как температура и атмосфера процесса; в случае аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ введение в реакционные растворы редокс-активных исходных компонентов.

3. Координационные соединения серебра(I) с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}, \text{bpa}$)

3.1. Координационные соединения серебра(I) с лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}, \text{bpa}$)

С целью определения влияния природы азагетероциклических лигандов L на процесс комплексообразования Ag(I), первоначально были синтезированы и исследованы соответствующие комплексы с нитрат анионом. Из реакционных растворов, содержащих

$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ и L при соотношении компонентов 1:2 были выделены комплексы $\text{Ag}(\text{I})$ $\{[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3\}_n$ (**a**), $\{[\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3)(\text{bpa})_4]\}_n$ (**b**), $[\text{Ag}(\text{phen})_2]\text{NO}_3$ (**c**).

В ИК спектрах комплексов (**a**) и (**c**) в области валентных колебаний $\nu(\text{N}=\text{O})$ NO_3 -группы присутствует интенсивная уширенная полоса около 1380 см^{-1} , отражающая внешнесферное положение NO_3 – группы в комплексах. В ИК спектре комплекса (**b**) наличие двух интенсивных полос в данной области, $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$ при 1470 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$ при 1330 см^{-1} , свидетельствует о бидентатной координации NO_3 -групп к атомам $\text{Ag}(\text{I})$.

О координации молекул азаетероциклических лигандов L к атому металла свидетельствует перераспределение интенсивностей полос колебаний гетероцикла в интервале $1600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с одновременным повышением колебательных частот $\nu(\text{CC})$ и $\nu(\text{CN})$, $\Delta\nu \sim 25\text{ см}^{-1}$. В КР спектре комплекса (**a**) наблюдается узкая интенсивная полоса валентных колебаний связи металл-металл, $\nu(\text{Ag}–\text{Ag})$ при 253 см^{-1} с низкочастотным плечом при 237 см^{-1} . Аналогичная полоса поглощения в данной области спектра для комплексов (**b**) и (**c**) отсутствует.

Пригодные для РСА монокристаллы (**a**)-(**c**) были получены перекристаллизацией из DMF. По данным РСА, параметры ячейки монокристалла (**b**), соответствуют параметрам соединения $\{[\text{AgNO}_3(\text{bpa})_4]\}_n$, полученного взаимодействием AgNO_3 с четырехкратным избытком bpa в метаноле²³. Следует отметить, что определение строения комплекса (**b**) нами и авторами¹⁷ проходило независимо и одновременно и на момент опубликования наших данных структура (**b**) в базе данных²⁴ отсутствовала. Монокристалл, использованный в нашем эксперименте, был больше по размеру, что позволило провести эксперимент в другом температурном диапазоне, собрать отражения с более высоким h_{max} и получить более низкие ошибки в геометрических параметрах. Более высокая точность эксперимента позволила нам выделить третью ориентацию неупорядоченных нитрат-групп. В целом структура (**b**), определенная в нашем исследовании, совпадает со структурой, описанной авторами¹⁷.

Строение комплекса $\{[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3\}_n$ (**a**) определено впервые. В комплексах $\{[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3\}_n$ (**a**), $[\text{Ag}(\text{phen})_2]\text{NO}_3$ (**c**) и $\{[\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3)(\text{bpa})_4]\}_n$ (**b**) молекулы азаетероциклического лиганда проявляют бидентатноциклическую и монодентатную координацию к атомам серебра соответственно. В комплексах $\{[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3\}_n$ (**a**) и $[\text{Ag}(\text{phen})_2]\text{NO}_3$ (**c**) молекулы NO_3 -групп располагаются во внешней сфере комплекса, для $\{[\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3)(\text{bpa})_4]\}_n$ (**b**) – выступают в роли мостикового лиганда. В комплексе

²³ Parashchenko, Y. Tetrakis[bis(piridine-2-yl)amine-kN2](nitrate-ko)silver(I) / Y. Parashchenko, A. Pavlishchuk, N. A. Bokach и M. Haukka // *Acta Cryst., Sect. E.* – 2014. – vol. 70 – p. m58.

²⁴ Groom, C. R. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect / C. R. Groom and F. H. Allen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – vol. 53 – p. 662

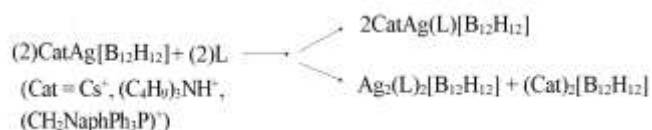
$\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ (**a**) обнаружены контакты Ag-Ag, их значения составляют 3,725 Å. За счет контактов Ag-Ag, комплексные катионы $[Ag(bipy)_2]^+$ формируют полимерную цепь. Данные РСА для (**a**) – (**c**) находятся в хорошем соответствии с данными ИК и КР спектроскопии.

3.2. Координационные соединения серебра(I) с лигандами L и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

3.2.1. Комплексы полимерного строения

Анализируя изученные взаимодействия, очевидно, что некоторые реакции, схема 16, могли бы приводить к образованию как моно-, так и биядерных комплексов Ag(I).

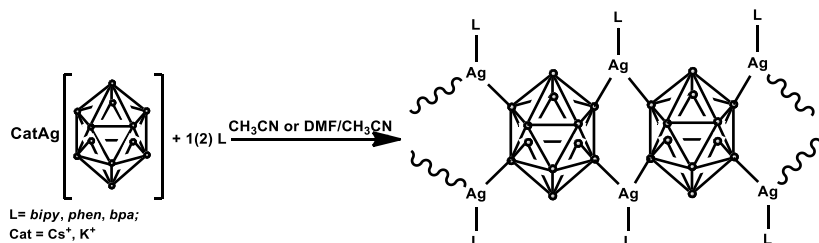
Схема 2. Предполагаемая схема образования моно- и биядерных комплексов серебра(I)



Однако ни увеличение размера катиона (Cat = Cs^+ , $(C_4H_9)_3NH^+$, $(CH_2NaphPh_3P)^+$), ни увеличение соотношения Met-L до значений 1 : 4 не привело к желаемому результату.

Было установлено, что в присутствии хелатирующих лигандов L независимо от природы катиона Cat в исходном реагенте, соотношения компонентов реакции и растворителя наблюдается селективное формирование устойчивых 1D полимеров состава $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](L)_2]_n$.

Схема 13. Схема получения комплексов серебра(I) полимерного строения.



Полученные в ходе исследования комплексы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (**18**), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n \cdot DMF$ (**19**), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2CH_3CN$ (**20**) были идентифицированы на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии; методом РСА установлено строение монокристаллов (**18**)-(20), выделенных непосредственно из реакционных растворов.

Кристаллы комплексов (**18**)-(20) имеют 1D полимерное строение. В тетрагональном кристалле (**20**) координационный полиэдр Ag(1) формируют два атома N молекулы *bipy* и два ребра B(1)H(1)- B(2)H(2) симметрически связанных анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Рис.11). Связи атома Ag(1) с двумя ВН-группами различаются по длине - Ag(1)-B(1) 2.750(4), Ag(1)-H(1) 2.17(4) и Ag(1)-B(2) 2.864(4), Ag(1)-H(2) 2.38(4)Å.

Координационный полиэдр Ag(1) имеет неправильную форму, его КЧ равно 4+2. Анион координирует четыре атома Ag(1) симметрически эквивалентными ребрами 1-2, 3-4, 9-12 и 10-11. Комплексы (**20**) объединены в ленты, вытянутые в направлении оси *c*.

Двугранный угол между плоскостями соседних молекул *bipy* в ленте составляет 54.5°. Сольватные молекулы CH₃CN расположены между молекулами *bipy*.

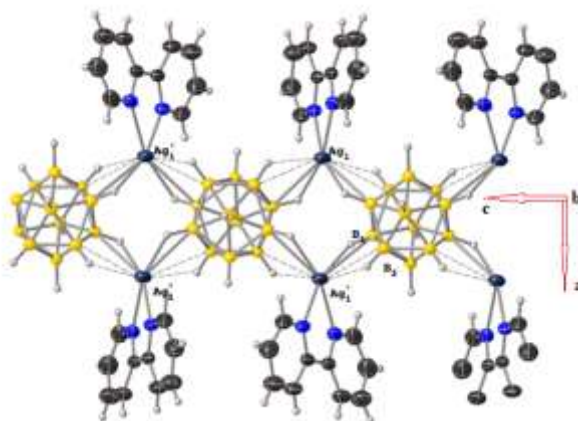


Рисунок 11 Строение цепочки в структуре $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2CH_3CN$ (20).

Комплексы (18)-(19) изоструктурны комплексу (20).

Синтезированные в работе координационные полимеры общей формулы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](L)_2]_n$ ($L = bipy, bra$ и $phen$) являются первыми примерами 1D полимеров серебра на основе полидентатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклических лигандов L . Специфика строения и свойства аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ способствует формированию различных структурных типов упаковки получаемых координационных соединений.

3.2.2. Условия образования и строение дискретных комплексов

В ходе исследования было обнаружено, что формирование биядерных комплексов Ag(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и L возможно при наличии в реакционном растворе конкурентоспособного терминального лиганда или молекул (например, растворителя), способных за счет дальних контактов участвовать в обрыве полимерной цепи.

3.2.2.1. Влияние растворителя

При взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и *bra* в DMF независимо от соотношения компонентов селективно образуется биядерный комплекс состава $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bra)_2] \cdot 2DMF$ (25).

Методом РСА определено строение комплекса (25), монокристаллы, которого выделены из реакционного раствора. Кристаллы построены из биядерных $[(bra)Ag[\mu-B_{12}H_{12}]Ag(bra)]$ комплексов и молекул DMF (Рис.12). Атом Ag(1) имеет тригональную координацию, образованную двумя атомами азота N(1) хелатирующего *bra*-лиганда (Ag(1)-N 2.2745(15) Å) и группой B(1)-H(1) кластерного аниона бора (Ag(1)-B(1) 2.413(3) Å; Ag(1)-H(1) 1.92(4) Å, угол Ag(1)-H(1)-B(1) 99(2) °). Две молекулы DMF координированы к комплексу водородными связями N-H...O, что способствует разрыву потенциальной полимерной цепи.

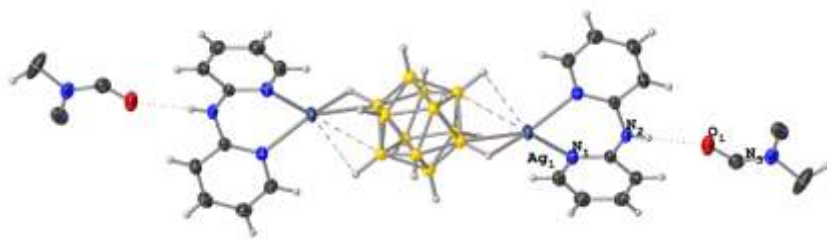


Рисунок 12. Строение биядерного комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2] \cdot 2DMF$ (**25**)

3.2.2.2. Комплексообразование в присутствии трифенилфосфина

При взаимодействии $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ с конкурентоспособными органическими лигандами Ph_3P и L в смеси $DMF/CH_3CN/C_6H_6$ селективно были выделены биядерные смешаннолигандные комплексы общей формулы $[Ag_2(Ph_3P)_2(L)_2(\mu-B_{12}H_{12})] \cdot nsolv$.

Методом РСА определено строение комплексов $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2(Ph_3P)_2] \cdot 0.5CH_3CN$ (**22**), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2(Ph_3P)_2]$ (**23**), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2(Ph_3P)_2]$ (**24**). Кристалл комплекса (**23**) построен из centrosymmetricheskikh биядерных комплексов $[(bpa)(PPh_3)Ag[\mu-B_{12}H_{12}]Ag(bpa)(PPh_3)]$. Атомы N(1) и N(2) молекулы *bpa* и атом P(1) молекулы PPh_3 образуют сильные связи с атомом Ag(1) (Ag(1)-N 2,356(2) и 2,369(3) Å; Ag(1)-P(1) 2,3963(7) Å). Комплексы с *bipy* и *phen* изоструктурны комплексу $[Ag_2(Ph_3P)_2(bpa)_2[B_{12}H_{12}]]$.

3.2.2.3. Влияние природы исходных реагентов

При взаимодействии додекабората трибутиламмония с предварительно полученным комплексом $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ в системе CH_3CN/DMF независимо от соотношения компонентов из реакционного раствора селективно был выделен тетраядерный комплекс $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (**21**).

Следует отметить, что проведение аналогичной реакции в присутствии исходных комплексов $\{[Ag(\mu-NO_3)(bpa)_4]\}_n$ или $[Ag(phen)_2]NO_3$ привело к образованию полимерных комплексов $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (**18**) и $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n \cdot DMF$ (**19**) соответственно.

Структура комплекса (**21**) построена из двух centrosymmetricheskikh биядерных комплексов $[(bipy)Ag[\mu-B_{12}H_{12}]Ag(bipy)]$, связанных между собой связью Ag-Ag (Рис.13). Атом Ag(1) координирует атомы азота N(1) и N(2) хелатирующего лиганда *bipy* и группу B(1)-H(1) *κ*-додекаборатного аниона. Расстояния Ag(1)-N равны 2.268(8) и 2.314(9) Å. Расстояние Ag-Ag 3.274 Å. В комплексе между противоположными молекулами *bipy* наблюдаются стекинг-взаимодействия с межплоскостными расстояниями ~3,5 Å. Стекинг-взаимодействия между соседними комплексами с межплоскостным расстоянием ~3,76 Å образуют диагональную упаковку слоев в кристалле.

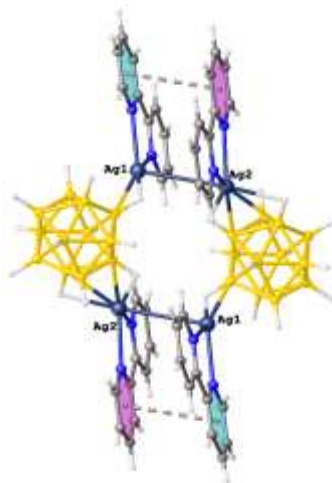


Рисунок 13. Строение тетраядерного комплекса $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (21)

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование и изучена реакционная способность додекагидро-κлозо-додекаборатного аниона в реакциях комплексообразования металлов мягких-кислот по Пирсону ($M = Cu(I), Ag(I)$) в присутствии азагетероциклических лигандов L ($L = bpa, bipy, phen$).

2. Разработаны оригинальные методики и показана возможность синтеза моно- и полиядерных координационных соединений $Cu(II)$ с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L в условиях ОВР. Установлено, что в зависимости от источника меди, природы азагетероциклического лиганда L и растворителя образуются комплексные соединения $Cu(II)$ различного состава и строения.

3. Установлены условия формирования гетеровалентных комплексов $Cu(I/II)$ и комплексов $Cu(I)$ с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и L в присутствии редокс-активных реагентов.

4. Разработаны оригинальные методики и определены условия образования би- и полиядерных комплексов $Ag(I)$ с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L . Установлено, что в присутствии реакционноспособных терминальных лигандов или молекул растворителя образуются преимущественно биядерные комплексы $Ag(I)$ с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в качестве мостикового лиганда.

5. Впервые синтезирован и охарактеризован тетраядерный комплекс $Ag(I)$ состава $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$; методами ИК, КР спектроскопии и РСА охарактеризовано наличие трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ) и связей $Ag-Ag$ в комплексе.

6. Методом РСА определено строение 25 новых соединений. Установлено, что в зависимости от природы металла-комплексообразователя в присутствии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ образуются внутри- или внешнесферные координационные соединения. В комплексах

обнаружены и обсуждаются трехцентровые двухэлектронные связи (МНВ), связи М-М и специфические взаимодействия различной природы.

7. Для моно-, би- и трехядерных комплексов Cu(II): $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_2\text{I}_2$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CO}_3)(\text{L})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, (L = *bipy*, *phen*), $[\text{Cu}_3(\text{bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 4,5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изучены ЭПР спектры, определена магнитная восприимчивость и обсуждаются обменные процессы в кластерах.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. **Kochneva, I. K.** Mixed-ligand polymeric and binuclear silver(I) complexes with the dodecahydro-closo-dodecaborate anion and bipyridylamine / I. K. Kochneva, V. V. Avdeeva, I. N. Polyakova, E. A. Malinina // *Polyhedron* – 2016. – V. 109 – P. 19.
2. **Kochneva, I. K.** New Coordination Polymers of Silver(I) Based on Dodecahydro-closo-Dodecaborate Anion: Synthesis and Structure / I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, L. V. Goeva, V. V. Avdeeva, E. A. Malinina, and Academician N. T. Kuznetsov // *Dokl. Chem.* – 2017. – V. 475 – No. 2 – P. 164.
3. **Kochneva, I. K.** New Binuclear Copper(II) Complexes $[\text{Cu}_2(\text{L})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (L = *bipy*, *phen*): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties / I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, V. V. Avdeeva, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, V. V. Minin, E. A. Malinina, and Academician N. T. Kuznetsov // *Dokl. Chem.* – 2017 – V. 474 – No. 2 – P. 137.
4. **Skachkova, V. K.** Composites based on triethylammonium dodecahydro-closo-Dodecaborate $((\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}])$ and sodium silicate water glass / V. K. Skachkova, L. V. Goeva, A. V. Grachev, I. K. Kochneva, E. A. Malinina, A. Yu. Shaulov, A. A. Berlin, N. T. Kuznetsov // *Inorg. Materials* – 2017. – V. 53 – No. 2 – p. 207.
5. **Кочнева, И. К.** Химические превращения в системах $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Cu}^{\text{II}})/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{solv}$ (L = *bipy*, *phen*; solv = CH_3CN , DMF, CH_2I_2) // И. К. Кочнева, В. В. Авдеева, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // *ЖХХ* – 2018. – Т.63 – No 5 – С. 1
6. **Malinina, E. A.** Redox processes in the $\text{Cu}/(\text{phen})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{solv}$ system: Selective preparation of copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I/II) compounds / E. A. Malinina, I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, V. V. Avdeeva, L. V. Goeva, V. V. Minin, E. A. Ugolkova, N. T. Kuznetsov // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – 477 – P. 284
7. **Malinina, E. A.** Structure and magnetic properties of trinuclear copper(II) complex $[\text{Cu}_3(\text{bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 4,5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / E. A. Malinina, I. K. Kochneva, V. V. Avdeeva, G. A. Buzanov, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, V. V. Minin, N. T. Kuznetsov // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – 479 – P.249.

8. **Кочнева И. К.** Особенности координации CO_3^{2-} – группы в полиядерных комплексах меди(II) с азагетероциклическими лигандами L (L = bipy, phen) и анионами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$: синтез, строение, магнитные свойства / И. К. Кочнева, А.Э. Дзюва, И. Н. Полякова, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы докладов, 2015, Москва.

9. **Кочнева И.К.** Координационные соединения серебра(I) с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = BIPY, PHEN, BPA): синтез и особенности строения» / И. К. Кочнева, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы докладов, 2016, Москва.

10. **Kochneva I. K.** Chemistry of the decachloro-closo-decaborate anion» / I. Kochneva, V. Avdeeva, E. Kravchenko, A. Vologzhanina, N. Kuznetsov // 7th European Conference on Boron Chemistry, Book of Abstracts, 2016, Moscow-Suzdal

11. **Goeva L. V.** Identification of the MHB multicenter bonds and direct M-M bonds in silver(I) complexes with the $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ anion using spectral analytical methods» / Goeva, L.V., Kochneva I. K., Avdeeva V. V., Malinina E. A., Kuznetsov N. T. // XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, abstract book in 5 volumes, volume 2a, 2016, Ekaterinburg

12. **Kochneva I. K.** Silver and copper(II) polynuclear complexes with $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ and ligands L (L = BIPY, PHEN): redox complexation and competition of complexing / I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov // XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, abstract book in 5 volumes, volume 2a, 2016, Ekaterinburg

13. **Kochneva I. K.** Silver complexes with $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ and ligands L (L = BIPY, PHEN, BPA): synthesis, structure and properties / I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, L. V. Goeva, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov // X Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЕВ-2017. Сборник тезисов докладов. 2017г, Санкт-Петербург

14. **Bunova D. V.** Copper (I), (I,II), (II) complexes with $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ and phen: synthesis, structure and properties / D. V. Bunova, I. K. Kochneva, V. V. Avdeeva, I. N. Polyakova, L. V. Goeva, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov // X Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЕВ-2017. Сборник тезисов докладов. 2017г, Санкт-Петербург

15. **Кочнева И. К.** Исследование окислительно-восстановительных взаимодействий в реакциях комплексообразования Cu с азагетероциклическими лигандами L (L= bipy, bra, phen), в присутствии аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ / И. К. Кочнева, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы докладов, 2017, Москва.

16. **Кочнева И. К.** Взаимодействие додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с металлами мягкими кислотами по Пирсону (Cu^+ , Ag^+) в присутствии азатетрациклических лигандов L (L = Bipy, Phen, Bpa) / И. К. Кочнева, Е. А. Малинина, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Н. Т. Кузнецов // V International Conference " Chemistry and Chemical Technology", conference proceedings, 2017, Yerevan.