ФАНО РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.Н.С.КУРНАКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Кочнева Ирина Константиновна

Координационные соединения Си и Ag с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ и азагетероциклическими лигандами L (L= bipy, phen, bpa); синтез, строение, свойства

02.00.01- неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Малинина Елена Анатольевна, д.х.н., в.н.с. ИОНХ РАН

Москва 2018 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 Литературный обзор	14
1.1 Координационные соединения Cu(II) с полиэдрическими	
бороводородными анионами и азагетероциклическими лигандам	ии L (L =
bipy, bpa, phen)	15
1.1.1.1. Комплексы состава [CuL _n] ²⁺ , где n = 2, 3	15
1.1.1.2. Комплексы состава [CuL _n L [*] _{3-n}] ²⁺ , где n = 1, 2	17
1.1.2. Биядерные комплексы меди(II)	
1.1.2.1. Комплексы с мостиковой µ-ОН группой	
1.1.2.2. Комплексы с мостиковой µ-СО3 группой	
1.1.3. Трехядерные комплексы меди(II)	
1.1.3.1. Комплексы с мостиковыми µ-СО3 группами	
1.1.4 Тетраядерные комплексы меди(II)	
1.1.5. Полиядерные комплексные соединения меди	
1.2. Координационные соединения Ag(I) с полиэдрическими	
бороводородными анионами и азагетероциклическими лигандам	ии L (L =
bipy, bpa, phen)	
1.2.1. Моноядерные комплексы Ag(I)	
1.2.2. Биядерные комплексы Ag(I)	
1.2.3. Комплексы Ag(I) с анионами [B ₁₀ H ₁₀] ²⁻ и [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ без	
азагетероциклических лигандов L (L = bipy, bpa, phen)	
1.2.3.1. Комплексы полимерного строения. Мотив полимерной це	ЭПИ
[Ag[L]] ⁻	
1.2.3.2. Гетерометаллические полимерные комплексы Ag(I) с ани	онами
[B ₁₀ H ₁₀] ²⁻ и [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ общей формулы {Cat[Ag[B _n H _n]]} _n	

1.2.3.3. Комплексы полимерного строения. Мотив полимерной цепи	
[Ag[LL`]] ⁻	37
1.2.5. Биядерные комплексы Ag(I) с декагидро-клозо-декаборатным	
анионом [B ₁₀ H ₁₀] ²⁻ и Ph ₃ P	43
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	46
2.1. Методы исследования и анализа	47
2.2. Синтез и очистка исходных веществ	49
2.3. Методики синтеза комплексных соединений Си с додекагидро-кл	030-
додекаборатным анионом	52
2.3.1. Общие методики синтеза соединений меди (II)	52
2.3.2. Общие методики синтеза соединений Cu (I/II), Cu(I)	61
2.4. Экспериментальные данные анализа комплексов меди	63
2.4.1. Исходные комплексы меди	63
2.4.2. Комплексы с лигандом <i>bpa</i>	64
2.4.3. Комплексы с лигандом <i>bipy</i>	68
2.4.4. Комплексы с лигандом phen	74
2.5. Методики синтеза комплексных соединений Ag с додекагидро-кла	93 0-
додекаборатным анионом и лигандами L	75
2.5.1. Общие методики синтеза соединений Ag (I)	75
2.6. Экспериментальные данные анализа комплексов серебра	80
Глава 3. Обсуждение результатов	85
3.1. Координационные соединения меди с додекагидро-клозо-	
додекаборатным анионом [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ и азагетероциклическими лиганд	ами
L (L = bipy, phen, bpa)	86
3.1.1. Химические превращения в системах $Cu^{I}(Cu^{II})/L/[B_{12}H_{12}]^{2}$ /solv	86
$(L = bipy, bpa, phen; solv = CH_3CN, DMF, CH_2I_2)$	86

3.1.1.1. Координационные соединения Cu(II) с додекагидро-клозо-	
додекаборатным анионом [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ и азагетероциклическими лига	ндами
L (L = bipy, phen, bpa)	86
3.1.1.1.1. Комплексообразование в условиях ОВР - система Cu ^I /L/[В	$[12H_{12}]^{2}$
	89
3.1.1.1.1.1. Комплексы с мостиковой (µ-СО3) группой	89
3.1.1.1.1.1. ЭПР исследования комплексов общей формулы [Си2(µ2	2-
$CO_3)(L)_4][B_{12}H_{12}]$	92
3.1.1.1.1.2. Комплексы с мостиковой (µ-ОН) группой	95
3.1.1.1.3. Моноядерные комплексы	
3.1.1.1.2. Комплексообразование в условиях ОВР - система Си ^I (Ая ^I)/[В12H12] ²⁻ /L/solv	100
211121 Trans	100
5.1.1.1.2.1. Грехъядерный комплекс с мостиковой (µ-CO ₃) группой [Cu ₃ ^{II} (µ ₃ -CO ₃)(<i>bipy</i>) ₆][B ₁₂ H ₁₂] ₂ ·2H ₂ O·4,5DMF	101
3.1.1.1.2.1.1. ЭПР исследования комплекса [Cu ₃ (<i>bipy</i>) ₆ (µ ₃ -	
$CO_3)][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 4,5DMF \cdot 2H_2O$	104
3.1.1.1.2.2. Тетраядерный комплекс с мостиковой (µ-OH) группой	
$[Cu^{II}_{4}((\mu_{3}\text{-}OH)_{2}(\mu_{2}\text{-}OH)_{2}(DMF)_{2}(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 0.16H_{2}O$	111
3.1.1.1.3. Комплексообразование в отсутствии ОВР - система Си ^{II}	
$/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$	115
3.1.1.1.3.1. ЭПР исследования комплекса [Cu(phen) ₂ Cl] ₂ [B ₁₂ H ₁₂]·2CH	$_{2}I_{2}(17)$
	118
3.1.1.2. Координационные соединения Cu ^I ,Cu ^{II} и Cu ^I с анионом [B ₁₂] <i>phen</i>	H₁₂]²⁻ и 120
- 3.1.2. Идентификация координационных соединений Cu ^{II} , Cu ^{II} ,Cu ^{II} I	1 Cu ^I c
анионом [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ и лигандами L методом ИК-спектроскопии	127

3.2. Координационные соединения серебра(I) с додекагидро- <i>клозо</i> -
додекаборатным анионом [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ и азагетероциклическими лигандами
L (L = <i>bipy</i> , <i>phen</i> , <i>bpa</i>)
3.2.1. Координационные соединения серебра(I) с лигандами L (L = <i>bipy</i> ,
<i>phen, bpa</i>)
3.2.2. Координационные соединения серебра(I) с лигандами L и анионом
$[\mathbf{B}_{12}\mathbf{H}_{12}]^{2}$
3.2.2.1. Условия образования и строение полимерных комплексов 135
3.2.3. Условия образования и строение дискретных комплексов 142
3.2.3.1. Влияние растворителя
3.2.3.2. Комплексообразование в присутствии трифенилфосфина 143
3.2.3.2. Влияние природы исходных реагентов
3.2.3.2.1. Возможные пути образования комплексов серебра(I)
полимерного и дискретного строения149
ВЫВОДЫ 153
Список литературы
Список иллюстративного материала167

введение

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 $[B_nH_n]^{2-}$ непроста и разнообразна, и составляет самостоятельный раздел химии бора.

Факт существования этих систем и их химическое поведение во многом определяется наличием делокализованной электроной плотности и пространственно-ароматическим характером химической связи, что существенно отличает их и их свойства от большинства гидридных соединений бора [1]. 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 опухолей [2].

Конец прошлого века отмечен развитием координационной химии этого класса соединений. Существовавшее ранее, ошибочное мнение, о неспособности таких электронодефицитных систем выступать в качестве лигандов надолго затормозило развитие этой области знаний. Необычность кластерных анионов бора, как лигандов, заключается в том, что они являются электронодефицитными структурами, в то время как классические лиганды имеют в своем составе атомы, способные к донированию электронной пары для связи с центральным атомом. Высокая кинетическая, термическая устойчивость этих анионов в растворах и твердом состоянии, а также уникальная возможность варьирования размера, заряда анионов, геометрических параметров, недоступная для других анионов обусловливает лигандов, широкие перспективы ИХ использования В синтетической координационной химии, в частности, при изучении влияния геометрических факторов кластерных анионов бора на формирование координационной сферы комплекса.

Особенности строения анионов-лигандов [B_nH_n]²⁻, существенно расширяют круг проблем, обсуждаемых в классической координационной химии, и

7

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 кристаллической 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 используют в качестве добавок высококалорийных авиационных и ракетных топлив [3], [4], в пиротехнике и во взрывном деле в качестве инициаторов горения [5]. Высокая нейтронопоглощающая способность соединений бора (сечение захвата нейтронов изотопа бора-10 составляет 3600 барн) востребована прочных термостойких полимерных для создания нейтронозащитных покрытий с хорошей адгезией к различным материалам [6], [7]. нейтронозащитных [8]. Специфические тканей свойства a также перхлорированного производного клозо-декаборатного аниона нашли свое качестве добавок в электролиты для электрохимических применение в источников тока [9]. Было предложено использовать некоторые соединения для

получения карбида бора, боридов титана, ниобия, молибдена, вольфрама, кобальта, магния, бериллия [10], в качестве секвеструющих агентов для тяжелых металлов [11].

Комплексные соединения на основе кластерных анионов бора также имеют широкое применение в различных областях науки и техники [12]. 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 том В числе с конкурентоспособными лигандами. Изучены реакции комплексообразования с металлами, несколько устойчивых степеней окисления, имеющими сопровождающиеся окислительно-восстановительными процессами (ОВР).

В предлогаемом исследовании будет изучена реакционная способность аниона $[B_{12}H_{12}]^{2}$ в реакциях комплексоообразования меди и серебра(I) в присутствии азагетероциклических лигандов L. Будут рассмотрены собственно реакции комплексообразования и реакции, протекающие в условиях OBP. Будет установлено влияние условий реакций на состав и строение образующихся комплексов.

Додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ является высшим представителем в ряду анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12), обладает наименьшей реакционноспособностью и менее выраженными восстановительными свойствами. Геометрия кластерного аниона представляет собой икосаэдр, в котором КЧ всех атомов бора равно 6. Следует отметить, что именно этот факт и

9

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 процессы, позволяет определять сопровождающие реакции комплексообразования и вносящие существенные коррективы в ход основных Анализ особенностей строения процессов. 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 $[B_{12}H_{12}]^{2}$ В участием аниона зависимости OT природы металлакомплексообразователя 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 [B₁₂H₁₂]²⁻ с процессов, сопровождающих реакции комплексообразования; учетом 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 [B₁₂H₁₂]²⁻ и азагетероциклическими лигандами L;

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

10

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 меди(II) с анионом [B₁₂H₁₂]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 OBP и без в системах $Cu^{I}/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $Cu^{I}(Ag^{I})/[B_{12}H_{12}]^{2-}/L$, $Cu^{II}/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $Ag^{I}/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Разработаны методы синтеза биядерных и полимерных комплексов Ag(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = 2,2⁻-бипиридил (*bipy*), 2,2⁻-бипиридиламин (*bpa*), 1,10-фенантролин (*phen*)). Впервые получены первые примеры биядерных комплексов серебра(I) анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*) и трифенилфосфином (Ph₃P). Получен тетраядерный комплекс Ag(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическим лигандом *bipy*, в котором наблюдается связь Ag-Ag.

Разработаны методы синтеза моно-, би-, три- и тетраядерных комплексов Cu(I), Cu(II) и смешаннокатионного соединения Cu(I,II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 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 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L= *bipy*, *phen*, *bpa*). Полученные в работе комплексные соединения меди(II) могут быть использованы в качестве моделей молекулярных магнетиков для изучения обменных процессов между атомами металлов; координационные полимеры серебра на основе *клозо*-додекаборатного аниона 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 [B₁₂H₁₂]²⁻ в реакциях комплексообразования металлов (Cu(I)/Cu(II), Ag(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 окислительновосстановительных процессов.

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

Апробация результатов исследования Результаты работы были конференциях: представлены на российских международных V-VII И 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), Х 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 [B₁₂H₁₂]²⁻, отработаны методики получения монокристаллов для РСА. Совместно с проведены физико-химические исследования синтезированных соавторами 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 лаборатории выполнены В магнитных исследований ИОНХ РАН, в.н.с., д.х.н. Мининым В. В., с.н.с., к.ф.-м.н. Уголковой Е. А., с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н.

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

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Координационные соединения Cu(II) с полиэдрическими бороводородными анионами и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*)

1.1.1. Моноядерные комплексы меди(II)

В литературе представлены моноядерные комплексы меди(II) с азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*) и декагидро-*клозо*декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, строение которых можно разделить на комплексы состава $[CuL_n]^{2+}$ (n = 2, 3) или $[CuL_nL_{3-n}]^{2+}$ (n = 1, 2).

1.1.1.1. Комплексы состава [CuL_n]²⁺, где n = 2, 3

Описанные в литературе моноядерные комплексы Cu(II) с phen и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ относятся к комплексам состава $[CuL_n]^{2+}$, где n = 2, 3. В работе [13] приводятся методики синтеза моноядерных комплексов Cu(II) с phen и анионом [B₁₀H₁₀]²⁻, которые выделяются в качестве индивидуальных соединений или в составе Гетеровалентный гетеровалентного комплекса. комплекс $\{ [Cu^{II}(phen)_3] [Cu^{I}(phen)_2]_2 \} [B_{10}H_{10}]_2$ c высоким выходом образуется при взаимодействии [Cu₂[B₁₀H₁₀]] с phen в ацетонитриле при температуре кипения растворителя. Методом РСА определено строение гетеровалентного комплекса и показано, что он состоит из комплексных катионов $[Cu^{II}(phen)_3]^{2+}$, $[(Cu^{I}(phen)_2]^+$ и аниона [B₁₀H₁₀]²⁻. Тетраэдрическую координацию атомов Cu(I) образуют атомы азота двух молекул phen, октаэдрическое окружение Cu(II) – атомы азота трех молекул *phen*, анион [B₁₀H₁₀]²⁻ находится во внешней сфере комплекса (*Рисунок* 1(a)



Рисунок 1. Строение комплекса $\{[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2\}[B_{10}H_{10}]_2$ (а) и фрагмент структуры комплекса $\{[Cu(phen)_2][B_{10}H_{10}]\}_n$, (б).

Полимерный комплекс {[Cu(*phen*)₂][B₁₀H₁₀]}_n, с количественным выходом образуется из систем DMF/H₂O, DMSO/H₂O, CH₃CN/H₂O, содержащих CuSO₄, *phen* и *клозо*-декаборатный анион в соотношении 1:3:1. Методом PCA установлено строение монокристаллов, полученных из системы DMF/H₂O (*Pucyнок 1(б)*). Атомы Cu(II) находятся в плоскоквадратном окружении, образованном двумя молекулами *phen*, а *клозо*-декаборатные анионы достраивают КЧ меди(II) до 4+2. Каждый анион [B₁₀H₁₀]²⁻ координирует два атома меди(II), соединяя фрагменты Cu(*phen*)₂²⁺ в бесконечные цепочки. Расстояния Cu...B and Cu...H составляют 3.545(17) и 2.85(19) Å, соответственно [13].

Комплексные катионы $[CuL_n]^{2+}$ могут входить в состав гетерометаллических соединений. К гетерометаллическим комплексам можно отнести соединение $[Cu(phen)_3][Co(C_2B_9H_{11})_2]_2$ ·CH₃CN, полученное взаимодействием водных растворов соли комплексного катиона $[Cu(phen)_3]^{2+}$ и Cs $[Co(C_2B_9H_{11})_2]$ [14]. Структура комплекса построена из катионов $[Cu(phen)_3]^{2+}$, анионов $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ и молекул ацетонитрила CH₃CN (*Pucyнок 2*). Центральный атом

Си в катионе координационную геометрию в виде искаженного уплощенного октаэдра, образованного шестью атомами азота трех бидентатных лигандов *phen*. Для Cu(II) в таком катионе зафиксирована координация (2+4) с двумя короткими аксиальными и четырьмя длинными экваториальными связями Cu-N, средние значения которых равны 2,076(2) и 2,147(2) Å соответственно. Анион имеет обычную для *коммо*-металлокарборанов сэндвичевую структуру с двумя икосаэдрами {CoC₂B₉} с общей вершиной, занятой атомом Co. Расположение групп -C₂- в анионе соответствует квази-*гош*-конфигурации.



Рисунок 2. Строение комплекса [Cu(*phen*)₃][Co(C₂B₉H₁₁)₂]₂·CH₃CN.

Моноядерные комплексы состава $[CuL_n]^{2+}$ (L = *bipy*, *bpa*, *phen*, n = 2, 3) с другими противоионами получают, как правило, из солей меди(II) и соответствующих лигандов L, при соотношении M:L равном 1:1, 1:2 или 1:3; в качестве анионов известны галогенид ионы [15]- [16], ClO_4^- [17]- [18], BF_4^- [19]- [20], PF_6^- [21]- [22] и др. [23].

1.1.1.2. Комплексы состава [CuL_nL'_{3-n}]²⁺, где n = 1, 2

В настоящее время комплексы состава $[CuL_nL_{3-n}]^{2+}$ известны только с производными кластерных анионов бора. В работе [24] описан комплекс состава $[Cu^{II}(bpa)_2(NCCH_3)_2](2-B_{10}H_9bpa)_2\cdot 2(H_2O)$, выделенный из системы

[Cu₂[B₁₀H₁₀]]/bpa/CH₃CN. Реакцию проводили в боксе в атмосфере азота при температуре, близкой к нулевой, а также на воздухе при -20 С°; в последнем случае выход целевого продукта достигал 30%. В комплексе в роли заместителя выступает азагетероциклический лиганд *bpa*, участвующий В реакции Комплекс $[Cu^{II}(bpa)_2(NCCH_3)_2](2-B_{10}H_9bpa)_2$ комплексообразования. $\cdot 2(H_2O)$ исследован методами элементного анализа, ИК и ¹¹В ЯМР спектроскопии. Методом РСА установлено его строение. Замещенное производное [2-B₁₀H₉bpa]⁻ (Рисунок 3) находится во внешней сфере смешанолигандного моноядерного комплексного катиона Cu(II) состава $[ML_2(solv)_2]^+$.



Рисунок 3. Строение смешаннолигандного моноядерного комплекса $[Cu^{II}(bpa)_2(NCCH_3)_2][2-B_{10}H_9bpa]_2\cdot 2(H_2O).$

1.1.2. Биядерные комплексы меди(II)

Среди биядерных комплексов Cu(II) с L и анионом [B₁₀H₁₀]²⁻ можно выделить комплексы с мостиковыми µ-OH и µ-CO₃ группами.

1.1.2.1. Комплексы с мостиковой µ-ОН группой

При взаимодействии [Cu₂[B₁₀H₁₀]] и *bpa* в ацетонитриле с высоким выходом образуется комплекс состава [Cu^{II}₂(*bpa*)₂(μ -OH)₂[B₁₀H₁₀]] [25]. Комплекс Cu(II)

состава $[Cu^{II}_{2}(bipy)_{2}(OH)_{2}[B_{10}H_{10}]]$ получен из системы $[Cu_{2}[B_{10}H_{10}]]/bipy$ в результате окислительно-восстановительной реакции. Реакцию проводили в CH₃CN при температуре кипения растворителя с последующим добавлением в реакционный раствор DMF [26].

По данным РСА комплексы $[Cu^{II}_{2}(L)_{2}(OH)_{2}[B_{10}H_{10}]]$ (L = *bpa, bipy*) изоструктурны и построены из катионов $[Cu_{2}(L)_{2}(\mu$ -OH)_{2}]^{2+} и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (*Рисунок 4*). Комплексный катион $[Cu_{2}(bpa)_{2}(\mu$ -OH)_{2}]^{2+} имеет уплощенное центросимметричное строение. Расстояние Cu(1)...Cu(1') в димере составляет 2.9180(14) Å. Окружение атома Cu(II) в форме искаженного квадрата образуют два атома N молекулы *bpa* и атомы O двух групп OH⁻. Атомы H(2) и H(4) аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют с атомами Cu(II) катиона контакты длиной 2.73 и 2.63 Å, достраивая координацию атома Cu(II) до 4+2. Взаимодействия Cu...H(B) объединяют катионы и анионы в цепочки. OH-группы катиона участвуют во взаимодействиях OH...H(B) внутри цепочки [H(10)...H(3) 1.85, H(10)...B(3) 2.42 Å, O(1)H(10)H(3) 159°, O(1)H(10)B(3) 150°]. Группы N(3)H(3) молекул *bpa* вовлечены во взаимодействия с группами B(6)H(6), которые формируют в структуре слои.



Рисунок 4. Фрагмент структуры биядерного комплекса [Cu₂(*bpa*)₂(µ-OH)₂[B₁₀H₁₀]]_n.

1.1.2.2. Комплексы с мостиковой µ-СО3 группой

В работе [27] рассмотрены синтез и строение трех биядерных комплексов $[Cu^{II}_{2}(phen)_{4}(\mu - CO_{3})][B_{10}H_{10}].$ состава Комплексы $[Cu_2(phen)_4(\mu -$ CO₃)][B₁₀H₁₀]·4DMF и [Cu^{II}₂(*phen*)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀]·2.5DMSO·2H₂O получали в окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии результате [Cu₂[B₁₀H₁₀]] и phen в смеси CH₃CN/DMF или CH₃CN/DMSO при нагревании. В комплексах CO₃-группа образуется из CO₂ воздуха. Комплекс [Cu^{II}₂(phen)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀]·3.5DMF·1.25H₂O был получен по реакции обмена лигандами исходя из комплекса $[Cu_2(phen)_4(\mu-CO_3)]Cl_2 H_2O$, содержащего μ -CO₃ группу с анти, антиконфигурацией. По данным РСА в комплексах основными структурными элементами являются димерные комплексные [(phen)₂Cu(uкатионы $CO_3)Cu(phen)_2]^{2+}$ и анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В структурах ион CO_3^{2-} служит мостиком между двумя комплексами [Cu(phen)₂]²⁺, бидентатно координируясь к атомам Cu(II) двумя атомами кислорода. Основное различие в строении комплексов проявляется в способе координации СО3-групп, а именно, в расположении связей Си-О относительно концевой связи С-О в фрагменте Си-О-С-О-Си: анти, син (из DMF) и анти, анти (из DMSO) (Рисунок 5 (а) и (б), соответственно). Расстояния Си...Си в димерах с анти, син-конфигурацией (4.441 Å) существенно короче, чем в димерах с анти, анти-конфигурацией (5.288 Å). В работе [27] выполнены биядерных магнитные исследования комплексов $[Cu_2(phen)_4(\mu -$ CO₃)][B₁₀H₁₀]·4DMF и [Cu^{II}₂(*phen*)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀] ·2.5DMSO·2H₂O с анти, син- и анти, анти-конфигурацией µ-CO₃ группы соответственно. По данным ЭПР, атомы Cu(II) в комплексе $[Cu^{II}_{2}(phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]\cdot 2.5DMSO\cdot 2H_{2}O$ с анти, антиконфигурацией μ-СО₃ группы, проявляют себя как индивидуальные «мономерные» комплексы, связанные какими-либо обменными не взаимодействиями. Спектр ЭПР соединения [Cu₂(phen)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀]·4DMF с син-конфигурацией имеет признаки, присущие спектрам обменноанти, связанных димеров, включая «запрещенный» переход в «половинном» магнитном поле. Магнитный момент, рассчитанный на один атом меди, при понижении

температуры от 300 до 2К снижается от 1.65 М.Б. до 1.36 М.Б, что свидетельствует о слабом магнитном взаимодействии атомов меди в комплексе. На основании данных ЭПР и магнитной восприимчивости авторы заключают о наличии слабого магнитного взаимодействия атомов меди в комплексе [Cu₂(*phen*)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀]·4DMF.



Рисунок 5. Строение комплексного катиона $[(phen)_2Cu(\mu-CO_3)Cu(phen)_2]^{2+}$ в димерах $[Cu_2(phen)_4(\mu-CO_3)][B_{10}H_{10}]\cdot 4DMF$ (a) и $[Cu_2^{II}(phen)_4(\mu-CO_3)][B_{10}H_{10}]\cdot 2.5DMSO\cdot 2H_2O$ (б) с анти, син- и анти, анти-конфигурацией мостиковой CO_3 -группы, соответственно.

В литературе имеются сведения о димерах с другими противоинонами, где в качестве мостиковых групп выступают: NO_2^- [28], $C_2O_4^{2-}$ [29], $C_4O_4^{2-}$ [30], CN^- [31], N_3^- [32], HPO₄⁻ и производные [33] и др.

1.1.3. Трехядерные комплексы меди(II)

В литературе отсутствуют сведения о трехъядерных комплексах меди(II) с азагетероциклическими лигандами и кластерными анионами бора. Наиболее интересными, среди известных комплексов без *клозо*-боратных анионов, являются комплексы с мостиковой µ-CO₃ группой.

1.1.3.1. Комплексы с мостиковыми µ-СО3 группами

В работах [34], [35], [36], [37] описаны синтез, строение и некоторые физико-химические свойства трехядерных комплексов с мостиковой µ-CO₃ группой общей формулы [Cu₃L₆(μ_3 -CO₃)]A, где A = ClO₄⁻, BF₆⁻, CF₃SO₃⁻; L = *bipy*, phen. В зависимости от источника карбонат- иона синтез комплексов проводили в атмосфере СО₂ или в присутствии карбонатов металлов. В отдельных случаях СО₃ - группа образуется из СО₂ воздуха. Согласно данным КБСД [38]- [39] исследованы кристаллические структуры шести соединений, включающих тримерный катион (Cat) состава $[(Cu_3(bipy)_6(\mu_3-CO_3)]^{4+}: Cat(BF_4)_4:EtOH:3H_2O[34]],$ Cat(ClO₄)₄·0.5H₂O [35], Cat(ClO₄)₄·4EtOH·2H₂O [36], Cat(CF₃SO₃)·0.5H₂O [37], $Cat(ClO_4)_4 \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ $Cat(PF_6)_4 \cdot H_2O$ [36] И [36]. В соединениях Cat(ClO₄)₄·MeOH·2H₂O и Cat(PF₆)₄·H₂O карбонатный лиганд связан с атомами Cu $\mu_3 - \eta^2 \eta^2 \eta^2$ и $\mu_3 - \eta^2 \eta^1 \eta^1$ способами. В остальных четырех соединениях, а также в *phen* содержащем аналоге - комплексе $[(Cu_3(phen)_6(\mu_3-CO_3)](CF_3SO_3) \cdot 0.5H_2O$ [37], способ координации μ_3 - $\eta^1\eta^1\eta^1$. В комплексных катионах всех соединений, кроме $[(Cu_3(phen)_6(\mu_3-CO_3)](CF_3SO_3)\cdot 0.5H_2O]$ форма двух пятивершинников CuON₄ лучше аппроксимируется тетрагональной пирамидой, третьего – тригональной бипирамидой. В комплексном катионе $[(Cu_3(phen)_6(\mu_3-CO_3)]^{4+}$ все три сильно CuON₄ ближе К тригональной бипирамиде. искаженных полиэдра В тетрагональных пирамидах всех рассматриваемых соединений связи Cu-N_{апик} удлинены по сравнению со связями Cu-N_{осн}, а в тригональных бипирамидах обе связи Cu-N_{апик} короче связей Cu-N_{осн}.



Рисунок 6. Строение комплекса $[Cu_3(bipy)_6(\mu-CO_3)]$ ·4CF₃SO₃·0,5H₂O.

Имеются сведения о трехядерных комплексах с другими противоинонами, где в качестве мостиковых групп выступают: CN^{-} [40], $C_5O_5^{2-}$ [41], (μ -N₃) и (μ -CH₃COO) [42], HPO₄⁻ и производные [43], аминокислоты и гетероциклические соединения [44].

1.1.4 Тетраядерные комплексы меди(II)

Известно всего два примера смешанолигандных тетраядерных комплексов меди(II) с L и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Синтез, строение и магнитные свойства комплекса состава $(Cu_4(bipy)_4(\mu-OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2$ описаны в работе [45]. Комплекс получен по окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с *bipy* в смеси CH₃CN/DMSO. Образование тетраядерного комплексного катиона в составе гетеровалентного комплекса {[$(Cu^{II}_4(bipy)_4(\mu-OH)_4][Cu^{I}_2(B_{10}H_{10})_3]$ }·4CH₃CN было обнаружено авторами [24]. Последний был получен из приведенных выше компонентов в CH₃CN. Реакцию проводили на воздухе при температуре кипения растворителя.



Рисунок 7. Строение комплекса $[Cu_4(bipy)_4(\mu-OH)_4][B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2.$

По PCA установлено, $[(Cu_4(bipy)_4(\mu$ данным что комплекс ОН)₄[B₁₀H₁₀]₂(DMSO)₂] построен из тетраядерных комплексных катионов $[Cu_4(bipy)_4(\mu-OH)_4]^{4+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекул DMSO. Катион имеет центросимметричное двухпалубное строение Z-типа (Рисунок 7). Атомы меди(II) имеют уплощенное окружение из двух атомов азота и двух атомов кислорода. Координацию двух атомов меди(II) в составе одной палубы до 4+1 дополняют атом H(B) полиэдрического аниона или атом О гидроксо-группы, соответственно. Длина связи Cu-H(B) составляет 2.22(2) Å. Атомы меди(II) образуют длинные аксиальные контакты (Cu...N 3.123 Å, Cu...H(B) 2.86(2) Å), каждый из которых достраивает полиэдр до асимметрично вытянутой тетрагональной бипирамиды. Одна из ОН-групп образует Н-связь с молекулой DMSO (О...О 2.676(2) Å), другая участвует в протон-гидридном взаимодействии с группой BH аниона (H..H(B) 2.16(3) Å). Молекула DMSO дополнительно связана с комплексным катионом Hсвязью С-Н...О. В комплексном катионе отмечены п-п взаимодействия между перекрывающимися молекулами *bipy*. Совокупность взаимодействий объединяет

элементы структуры В супрамолекулярные ассоциаты. Для комплекса $[(Cu_4(bipy)_4(\mu-OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2]$ в [45] были выполнены магнитные исследования: приводятся ЭПР спектры и температурная зависимость магнитной восприимчивости. Авторами установлено, что в указанном диапазоне температур величина магнитного момента почти не меняется ($\mu_{ab} = 1.74$ и $\mu_{ab} = 1.75$ мВ соответственно). Сопоставляя величину и знак обменного интеграла для известных димеров и синтезированного комплекса, авторы заключают, что наличие плоской геометрии координационного узла в комплексе [Cu₄(*bipy*)₄(µ-OH)₄][B₁₀H₁₀]₂(DMSO)₂] привело бы к ферромагнитному взаимодействию между атомами Cu(II) внутри димерных катионов $[(bipy)Cu(bipy)(\mu-OH)_2(bipy)Cu(bipy)]^{2+}$. Однако, имеющиеся в структуре многочисленные вторичные взаимодействия, деформируют плоскости Cu(1)O(1)O(2)Cu(2) и приводят к образованию линии перегиба O(1)-O(2) с углом перегиба 13.5°.

{[($Cu^{II}_4(bipy)_4(\mu$ -В работе [46] описано строение комплекса OH)₄][$Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]_{3}$] \cdot 4CH₃CN. Структура определена методом PCA при 150 K, монокристаллы получены из реакционного раствора. Кристаллы построены из комплексных катионов $[Cu^{II}_4(bipy)_4(OH)_4]^{4+}$, анионов $[Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ и молекул СН₃СN. Анион $[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]_{3}]^{4-}$ представляет собой линейный олигомер, в котором оба атома Cu(I) образуют по две трехцентровые связи (CuHB) с центральным и концевым анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (Cu(5,6)-B(H) 2.139-2.205(8), Комплексный катион $[Cu^{II}_4(bipy)_4(OH)_4]^{4+}$ имеет Cu(5,6)-H(B) 1.69-2.01 Å). двухпалубное строение (*Рисунок* 8). В окружение каждого иона Cu²⁺ входит бидентатная молекула *bipy* и две или три мостиковые µ-OH группы, которые формируют квадрат (Cu(1) и Cu(4)) или тетрагональную пирамиду (Cu(2) и Cu(3)). Интервал длин связей Cu-N составляет 1.973-2.014(5) Å. Длины связей Cu^{II}-O в квадратах, образованных атомами Cu(1,4) и атомами Cu(2,3) - в основаниях интервалах 1.909-1.956(4) И 1.921-1.986(4) Å пирамид, находятся В $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ олигомера BH соответственно. Группы концевых анионов [Cu^I₂[B₁₀H₁₀]₃]⁴⁻ достраивают координацию атомов Cu(1,4) до квадратной пирамиды (4+1) (Си...B(H) 3.089(7) и 3.175(7), Си...H(B) 2.17 и 2.33 Å), а атомов

Сu(2,3) - до квадратной бипирамиды (4+1+1) (Cu...B(H) 3.485(8) и 3.364(7), Cu...H(B) 2.91 и 2.54 Å). Взаимодействия Cu^{II}...B(H) объединяют катионы $[Cu^{II}_4(bipy)_4(OH)_4]^{4+}$ и анионы $[Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ в цепочки. В свою очередь, концевые BH-группы олигомера связывают металлоцентры, образуя мостики $Cu^{II}...[B_{10}H_{10}]^{2-}$ -Cu^I.



Рисунок 8. Строение комплекса $\{[(Cu^{II}_4(bipy)_4(\mu-OH)_4][Cu^{I}_2(B_{10}H_{10})_3]\}$ ·4CH₃CN (атомы водорода не указаны).

1.1.5. Полиядерные комплексные соединения меди

Среди полиядерных комплексов меди с *клозо*-боратными анионами известен комплекс Cu(I) с производным *клозо*-декабората. В работе [47] описан синтез и строение комплекса состава ($[Cu(phen)_2] \cdot [Cu_5(phen)_2\{1,2-S_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}\}_3]$). Комплекс получен при взаимодействии [1,2-S₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀] с ацетатом меди и

phen в среде безводного дихлорметана. Согласно данным РСА последний состоит из катиона ([Cu(*phen*)₂]⁺ и аниона [Cu₅(*phen*)₂{1,2-S₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀}₃]⁻ (*Pucyнок 9*). В анионной части комплекса координационное окружение атомов Cu(1), Cu(2), Cu(3) представляет собой триганальную пирамиду, в основании которой располагаются атомы серы аниона [1,2-S₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀]. Координационное окружение атомов Cu(4) и Cu(5) представляет собой тетраэдр, образованный двумя атомами серы карборановых лигандов и двумя атомами азота лиганда *phen*. Расстояния Cu–Cu находятся в интервале 2.729-2.835 Å. Координационное окружение атомов Cu(6) представляет собой искаженный тетраэдр, состоящий из четырех атомов азота лигандов *phen*.



Рисунок 9. Строение комплекса $[Cu(phen)_2] \cdot [Cu_5(phen)_2 \{1, 2-S_2-1, 2-C_2B_{10}H_{10}\}_3].$

1.2. Координационные соединения Ag(I) с полиэдрическими бороводородными анионами и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*)

1.2.1. Моноядерные комплексы Ag(I)

В литературе отсутствуют сведения о моноядерных комплексах серебра(I) с лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*) и кластерными анионами бора $[B_nH_n]^2$. В работах [48], [49] приводятся сведения о двух смешаннолигандных комплексах производными дикарборана серебра(I) и phen с $[(PPh_2)_2C_2B_9H_{10}]^{-1}$ И [(PPh₂)₂C₂B₁₀H₁₀]: нейтральном [Ag{7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀}*phen*] [48] и анионном - [Ag{1,2-(PPh₂)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀}*phen*]ClO₄ [49]. Комплекс [Ag{1,2-(PPh₂)₂-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ *phen* ClO₄ получали В среде этанола при взаимодействии $[Ag(OClO_3){(PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}}]$ с *phen*. Строение комплекса определено методом РСА (Рисунок 10). Координационное окружение атома Ад представляет собой искаженный тетраэдр, образованный двумя атомами N лиганда phen и двумя атомами Р аниона {(PPh₂)₂C₂B₁₀H₁₀}⁻. Расстояния Ag-P 2,465(2) и 2,4906(14) Å, Ag-N 2,295(4) и 2,407(4) Å.

Катионная часть комплекса [Ag{7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀}*phen*] имеет аналогичное строение, расстояния Ag-P 2,463(2) и 2,479(2) Å, Ag-N 2,312 и 2,333 Å.



Рисунок 10. Строение комплекса $[Ag{7,8-(PPh_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10}}phen]$ (a) и $[Ag(2,9-(nBut)_2phen)(7,8-(PPh_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10})]$ (б).

Авторами [50], [51] описан ряд комплексов общей формулы [AgL(7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀)], L = phen [51]; 4,7-(CH)₃-phen [51]; 2,9-(CH)₃-phen [51]; 2,9-(C₄H₉)₂-phen [50]. Комплексы получены в результате взаимодействия AgPF₆ или AgBF₆ с производным карборана [(PPh₂)₂C₂B₁₀H₁₀] в среде этанола при дальнейшем введении лигандов L. Комплексы имеют аналогичное строение (*puc.10(б)*) как в комплексах [Ag{7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀}phen] [48] и [Ag{1,2-(PPh₂)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀}phen]ClO₄ [49].

В качестве L' могут выступать молекулы CN⁻, CH₃CN, Ph₃P и его производные, NO⁻, где противоионами являются $F_3CSO_3^-$ [52]- [53], F_3CCOO^- [54], PF_6^- [55] и др.

1.2.2. Биядерные комплексы Ag(I)

Известны координационные соединения Ag(I) с лигандами L (*phen* и *bipy*) и анионом $[SnB_{11}H_{11}]^{2-}$ общей формулы $[Et_4N][{Ag(SnB_{11}H_{11})L}_2]$ [56]. Комплексы получены в ацетонитриле при взаимодействии лигандов L и комплекса $[Et_4N]_8[Ag_4(SnB_{11}H_{11})_6]$. Строение комплексов определено методом PCA. Координационное окружение атомов Ag(I) представляет собой искаженный тетраэдр, образованный атомами азота лигандов L и двумя атомами Sn. Расстояния Ag-Ag равны 2,6366(10) Å и 2,4485(4) Å для *bipy* и *phen*, соответственно. В комплексе с *bipy* расстояния Ag-N находятся в диапазоне 2,319-2,324 Å, Ag-Sn 2,728-2,788 Å. В комплексе с *phen* Ag-N - в диапазоне 2,308-2,340 Å, Ag-Sn 2,720-2,791 Å.



Рисунок 11 Строение анионной части комплекса $[Et_4N][{Ag(SnB_{11}H_{11})bipy}_2].$

В биядерных комплексах Ag(I) с другими противоинонами в присутствии лигандов L в качестве мостиковых лигандов могут выступать следующие группы: SCN⁻, SC(NH₂)²⁻, R(P(Ph₃)₂)²⁻ (R = (CH₂)_n, n =1-4; iPrN, Benz(NH)₂(CH₂)₂, Naph(NH)₂, C₆H₆(O)C₆H₆, S₂PO₂(R)₂ (R = Ph, MePh, PrPh), производные амина, пиридина, гетероциклические соединения и другие сложные органические молекулы. В качестве противоионов выступают BF₄⁻ [57]- [58], NO₃⁻ [59]- [60], ClO₄⁻ [61], C₂F₃O₂⁻ [62], CF₃SO₃⁻ [62].

1.2.3. Комплексы Ag(I) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ без азагетероциклических лигандов L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*)

Наличие в литературе комплексных соединений серебра с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$, в том числе с трифенилфосфином, в которых анионы $[B_nH_n]^{2-}$ выступают в качестве мостиковых лигандов, обуславливает возможность получения комплексов серебра с азагетероциклическими лигандами L. Далее нами приводятся данные, имеющиеся в литературе на сегодняшний день в этой области.

1.2.3.1. Комплексы полимерного строения. Мотив полимерной цепи [Ag[L]]⁻

В катионных комплексах полимерного строения общей формулы $Cat[Ag[B_nH_n]]$ мотив полимерной цепи можно рассматривать как анионный моноядерный комплекс состава $[Ag[L]]^-$. Стабилизация комплексного аниона $[Ag[B_nH_n]]^-$ наблюдается только при наличии в реакционном растворе крупного ониевого катиона или катиона щелочного металла: $Cat = Cs^+$, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+ , R_4N^+ (R = Me, Et, Pr, Bu) для $[Ag[B_{10}H_{10}]]^-$ и $Cat = Cs^+$, R_3NH^+ , R_4N^+ (R = Me, Et, Pr, Bu) для $[Ag[B_{10}H_{10}]]^-$ и $Cat = Cs^+$, R_3NH^+ , R_4N^+ (R = Me, Et, Pr, Bu), Et₃NBz⁺, Ph₄P⁺, Ph₄As⁺, Ph₃PCH₂Naph⁺) для $[Ag[B_{12}H_{12}]]^-$.

В работе [63] определены условия синтеза и строение комплексов $\{Cs(Ag[B_{10}H_{10}])\}_n$ и $\{(Et_3NH)(Ag[B_{10}H_{10}])\}_n$. Комплексы получали при взаимодействии $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ и $AgNO_3$ в воде или ацетонитриле при мольном соотношении металл/ $[B_nH_n]^{2-}$ равном 1:1.

Кристаллы комплекса $\{Cs(Ag[B_{10}H_{10}])\}_n$, были получены из CH₃CN. Структура комплекса построена из анионных слоев, образованных цепочками $[(Ag[B_{10}H_{10}]^-]_n$, между которыми расположены атомы Cs⁺. Фрагмент структуры показан на Рисунок *12* (а). В координации участвуют апикальные ребра B(1)-B(3) и B(1)-B(5), объединяющие атомы Ag(1) и полиэдры $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в зигзагообразные цепочки (Ag-B(H) (2.645(4) и 2.593(6) Å, Ag-H(B) 1.94-2.41 Å, углы AgHB 89118°). За счет двух дополнительных взаимодействий с группами B(5)-H(5) соседних анионов (Ag-B(H) 3.183(6) и 3.337(6) Å) цепочки объединены в слои. Атом Cs(1) окружен 13 атомами Н от шести полиэдров соседних слоев, расстояния Cs-H(B) находятся в пределах 3.21-3.52 Å.



Рисунок 12. Фрагменты структур полимерного комплекса ${Cs(Ag[B_{10}H_{10}])}_n$ (a) и ${(Et_3NH)(Ag[B_{10}H_{10}])}_n$ (б).

В комплексе $\{Et_3NH[Ag[B_{10}H_{10}]\}_n$ каждый атом Ag(I) окружен тремя *клозо*декаборатными анионами, координация анионов осуществляется двумя типами ребер. Два аниона координируются к атомам Ag(I) по апикальным ребрам B1- B2 и B7-B10 за счет образования 3ц2е-связей (MHB). Третий анион – ребром, соединяющим два экваториальных пояса B3-B6 (Рисунок *12* (б)). Расстояния Ag-B(H) находятся в интервале 2.561(5)-2.907(5) Å, Ag-H(B) 1.82-1.95 Å, AgHB 85-90°.

В работе [64] строение комплексов Cat[M[B₁₂H₁₂]] типа проанализировано на примере координационного соединения серебра(I), содержащего *клозо*додекаборатный анион и катион α -нафтилметилтрифенилфосфония. Монокристаллы комплексного соединения {(NaphCH₂)Ph₃P[Ag[B₁₂H₁₂]]}_n (1) были получены при взаимодействии *клозо*-додекаборатов серебра(I) и α нафтилметилтрифенилфосфония из ацетонитрила. Кристаллы 1 построены из анионных цепочек [Ag[B₁₂H₁₂]⁻]_n и катионов (NaphCH₂)Ph₃P⁺ (Рисунок *13*). Атом Ag(1) имеет искаженное тетраэдрическое окружение из двух пар групп BH, связанных ребрами B(1)-B(2) и B(7)-B(8). Интервал длин связей Ag-B(H) составляет 2.474(6)-2.580(6) Å. Группы В(6)-Н и В(10)-Н образуют удлиненные контакты с атомом Ag(1) (Ag(1)...B(6) 2.880(5), Ag(1)...H(6) 2.76, Ag(1)...B(10) 2.780(7), Ag(1)...H(10) 2.60 Å, что приводит к асимметричной координации полиэдрического аниона гранями. В структуре (1) в координации атомов серебра участвуют ВН-группы двух симметрически эквивалентных ребер каждого икосаэдра: в анионе A1 – ребра B(1)-B(2) и B(9)-B(12), в A2 – ребра B(1)-B(2) и B(3)-B(7). Центросимметричный анион A1 обеспечивает линейность фрагментов цепи A2-Ag(1)-A1-Ag(1)-A2. В анионе A2 четыре координирующиеся вершины расположены компактно, они образуют две треугольные грани, что определяет резкий изгиб цепочки. Зигзагообразные цепочки образуют слои, между которыми располагаются катионы (NaphCH₂)Ph₃P⁺. По мнению авторов данные PCA объясняют наличие в ИК-спектре (1) двух полос v(BH)_{MHB} трехцентровых связей AgHB групп при 2130 и 2356 см⁻¹ соответственно.



Рисунок 13. Фрагмент структуры комплекса $\{(NaphCH_2)Ph_3P[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$.

Комплекс {NPhCH₂Et₃[Ag[B₁₂H₁₂]]}_n получен из водного раствора Cat₂[B₁₂H₁₂] и AgNO₃, где Cat = N PhCH₂Et₃⁺ [65]. Кристаллическая структура комплекса {N PhCH₂Et₃[Ag[B₁₂H₁₂]]}_n характеризуется двойной анионной цепью [Ag[B₁₂H₁₂]⁻, представленной на Рисунок *14*. Каждый атом серебра координирует три икосаэдра. Окружение атомов серебра представляет собой искаженный октаэдр, образованный шестью мостиковыми атомами Н. Расстояния Ag–B находятся в диапазоне 263.8(2)-292.0(2) Å, Ag–H в диапазоне 2.18(2)–240(2) Å.



Рисунок 14. Структура комплекса $\{NBzlEt_3[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$.

1.2.3.2. Гетерометаллические полимерные комплексы Ag(I) с анионами [B10H10]²⁻ и [B12H12]²⁻ общей формулы {Cat[Ag[BnHn]]}n

К гетерометаллическим комплексам относятся соединения анионные соединения ${Cat[Ag[B_nH_n]]}_n$ с комплексными катионами. В качестве стартовых реагентов для синтеза таких комплексов могут использоваться металлические катионные комплексы состава $[M_2[B_{10}H_{10}]]$.

В работе [66] при взаимодействии катионных комплексов [Cu₂[B₁₀H₁₀]] и $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ в смеси CH₃CN/CF₃COOH был получен 2D полимерный комплекс {[Cu(NCCH₃)₃][Ag[B₁₀H₁₀]]}_n, который может рассматриваться как анионный

комплекс серебра (I) состава Cat[M[B₁₀H₁₀]], где Cat = [Cu(NCCH₃)₃]⁺. По данными PCA, кристаллы комплекса построены из анионных цепей [Ag[B₁₀H₁₀]⁻ и катионов [Cu(NCCH₃)₃]⁺ (Рисунок *15*). Три аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ координированы к Ag+ по ребрам B1–B2, B(1A)–B и (B(5)–B(5A). Длины связей Ag–B (2), Ag–B (1) и Ag–B (5) равны 2.547 (7), 2.656 (8), и 2.758 (9) Å, соответственно. В катионной части комплекса окружение атома Cu представляет собой плоский треугольник, образованный атомами азота молекул ацетонитрила. Два удлиненных контакта B(4)–H(4) достраивают координационное окружение атома меди до треугольной бипирамиды (Cu–B(H), 3.319(7) Å; Cu– H(B), 2.40(7) Å).



Рисунок 15. Фрагмент кристаллической структуры полимерного комплекса {[Cu(NCCH₃)₃][Ag[B₁₀H₁₀]]}_n. Гетерометаллический комплекс состава $\{[Au(Ph_3P)_2][Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$ с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и катионом бис(трифенилфосфин)золота(I) был получен при взаимодейтсвии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и $[(Ph_3P)AuCl]$ в смеси ацетонитрил/бензол [67]. Комплекс состоит из анионных цепочек $[Ag[B_{12}H_{12}]]^+$ и катионов $[Au(Ph_3P)_2]^+$ (Рисунок *16*). Атом Ag(1) координирует ребро B(1)-B(2) одного икосаэдра и грань B(9)B(10)B(12) второго. Расстояния Ag(1)-B(1) (2.498(11) Å) короче чем Ag(1)– B(2) (2.630(13) Å); Ag(1)–B(12) (2.528(11) Å) короче чем Ag(1)–B(10) (2.614(11) Å) и Ag(1)–B(9) (2.738(11) Å). В комплексном катионе $[Au(Ph_3P)_2]^+$, расстояния Au(1)-P равны 2.338(2) и 2.341(2) Å.



Рисунок 16. Фрагмент кристаллической структуры полимерного комплекса {[Au(Ph₃P)₂][Ag[B₁₂H₁₂]]}_n.
1.2.3.3. Комплексы полимерного строения. Мотив полимерной цепи [Ag[LL`]]⁻

В нейтральных комплексах полимерного строения мотив полимерной цепи можно рассматривать как анионный моноядерный комплекс состава $[Ag[LL`]]^{-}$, где L = анионы $[B_nH_n]^{2-}$, L` = CH₃CN, DMF, Ph₃P.

В работе [64] авторами было изучено влияние трифторуксусной (ТФУ) кислоты на строение конечных продуктов. Из системы CH₃CN/TФУ при взаимодействии *клозо*-додекаборатов серебра(I) и α -нафтилметил-трифенилфосфония был выделен и охарактеризован комплекс {[(NaphCH₂)Ph₃P]₂[Ag₂[B₁₂H₁₂]₂(NCCH₃)]}_n (**2**)

Кристаллы (2), подобно описанному выше комплексу { $(NaphCH_2)Ph_3P[Ag[B_{12}H_{12}]]$ }_n (1) (Рисунок 13) имеют полимерное строение и построены из катионов (NaphCH₂)Ph₃P⁺ и цепочек [(Ag[B₁₂H₁₂]⁻]_n. Фрагменты $\{[(Ag[B_{12}H_{12}](Ag(CH_3CN)[B_{12}H_{12}])^2]_n\}$ цепочки показан на Рисунок 17. Элементарная ячейка кристалла (2) содержит по два независимых атома Ag⁺, катиона (NaphCH₂)Ph₃P⁺ и аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, а также одну молекулу CH₃CN. В окружение атомов Ag(1) и Ag(2) входят по две пары групп BH, связанных общим ребром, от двух симметрически неэквивалентных икосаэдров (АЗ и А4). Атом Ag(1) связан также с атомом N(1) молекулы CH3CN, что приводит к удлинению связей Ag(1)-B(H) (2.584(5) - 2.861(4)Å) и Ag(1)-H(B) (2.00-2.56 Å) по сравнению с Ag(2)-B(H) (2.456(4) - 2.815(3) Å) и Ag(2)-H(B) (1.80-2.54 Å). Длины двух связей $[B_{12}H_{12}]^{2}$, B(H), образуемых одним анионом существенно Ag(1,2)неэквивалентны: разница в длинах связей составляет 0.165, 0.204 Å для АЗ и Å A4. 0.277, 0.379 для Напомним В структуре комплекса $\{(NaphCH_2)Ph_3P[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$ (1), выделенного из CH₃CN, атомы серебра координируют один клозо-додекаборатный анион по противоположным ребрам икосаэдра 1-2, 9-12, а второй – по соседним 1-2, 3-7. В кристалле анионные упакованы слоями, чередуются со цепочки которые слоями катионов

(CH₂Naph)Ph₃P⁺. Четкой границы между слоями нет, так как фенильные и нафтильные циклы катионов вклиниваются в пространство между цепочками.



Рисунок 17. Фрагмент полимерной цепочки в $\{[(NaphCH_2)Ph_3P]_2[Ag_2[B_{12}H_{12}]_2(NCCH_3)]\}_n.$

В результате взаимодействия водного раствора $AgNO_3$ с раствором $NBzlEt_3[Ag[B_{12}H_{12}]]$ в ацетонитриле, был получен и охарактеризован комплекс $NBzlEt_3[(Ag(CH_3CN))_2Ag[B_{12}H_{12}]_2]$ [65]. По данным РСА (Рисунок *18*), комплекс содержит три атома серебра, два аниона бора, две молекулы ацетонитрила, и органический катион. Расстояния Ag-B находятся в диапазоне 2,426 (3) -2,987 (3), расстояния Ag-H варьируются от 1,93 (3) до 2,64 (3) Å.



Рисунок18.Фрагментструктурыкомплекса $\{NBzlEt_3[(Ag(CH_3CN))_2Ag[B_{12}H_{12}]_2]\}_n.$

Перекристаллизация $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ из ацетонитрила приводит к образованию кристаллов $[[Ag(CH_3CN)]_2[B_{12}H_{12}]]$ [65]. В свою очередь, $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ может быть получен в воде по реакции $Cat_2[B_{12}H_{12}]$ с эквимолярным количеством AgNO₃, где Cat = NH₄⁺, NH₃R⁺, NH₂R₂⁺, K⁺, или, не зависимо от размера катиона, при 2-кратном избытке AgNO₃ [64]. В структуре комплекса реализуется 3D структура с двумя кристаллографически разными атомами Ag. Координационное окружение атома Ag(1) (координационный узел - $[Ag[L_2L`]]^-$) искаженная квадратная пирамида с четырьмя атомами H от двух анионов и лиганда L (Рисунок *19 (а)*). Катион Ag2 (координационный узел - $[Ag[L_3L`]]^-$) координирует три аниона группами BH от каждого из них. Три атома H и лиганд L координируются к атому Ag(2) четырехгранным способом (Рисунок *19 (б)*). Есть

только один анион в решетке, который связан с пятью атомами Ag с координацией по ребрам и вершинам. Атомы Ag(2) и анионы формируют зигзагообразную цепь в направление, в котором серебро координирует три аниона при помощи водородных мостиков BHAg и наоборот. Связи Ag–B находятся в диапазоне 2.582 (3) –2.873 (3) Å, связи Ag–H 2.02 (3) –226 (4) Å.



Рисунок 19. Структура [[Ag(CH₃CN)]₂[B₁₂H₁₂]]: координационные полиэдры Ag(1) (a); Ag(2) (б).

При перекристаллизации комплекса $Ag_2[B_{10}H_{10}]$ в диметилформамиде авторами [68] были получены кристаллы $[Ag_2(DMF)[B_{10}H_{10}]]$. Комплекс имеет каркасное 3D строение. Элементарная ячейка содержит четыре независимых атома Ag, два аниона $[B_{10}H_{10}]^2$ и две молекулы DMF (*Рисунок 20*). Координационное число всех четырех атомов серебра в соединении равно 4+2, в качестве координирующихся лигандов выступают и *клозо*-декаборатные анионы, и молекулы диметилформамида.

В окружении атомов Ag(1) и Ag(4) основные связи образуют атомы О двух молекул DMF и две группы BH. Еще две BH-группы образуют дополнительные удлиненные связи. Несмотря на одинаковое окружение атомов Ag(1) и Ag(4), строение фрагментов каркаса различно. Атом Ag(1) образует две короткие (с атомами B(2) и B(12)) и две длинные (с атомами B(6) и B(16)) связи с атомами бора, расположенными при одном ребре двух различных полиэдрических анионов. Атом Ag(4) образует две короткие связи с ребром одного аниона (B(18)- В(20)) и две длинные связи с ребром другого аниона (B(8)-B(10)). Два *клозо*декаборатных аниона координируются к атому Ag(1) экваториальными ребрами; к атому Ag(4) – апикальными. Окружение атомов Ag(2) и Ag(3) составляют только BH-группы аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Четыре короткие связи образуют апикальные ребра двух полиэдров (B(1)(2)-B(5)(2) и B(17)(1)-B(20)(1) для Ag(2); B(7)-B(10) и B(11)(4)-B(15)(4) для Ag(3)); две удлиненные связи – ребро, связывающее экваториальные пояса (B(4)(3)-B(8)(3) и B(14)(5)-B(18)(5)) соответственно. Кроме того, в окружении Ag(3) основные связи короче, а дополнительные – длиннее, чем в окружении Ag(2).

В структуре оба независимых *клозо*-декаборатных лиганда имеют большую координационную емкость. Восемь из десяти ВН-групп участвуют в координации атомов Ag и только группы B(3)H, B(9)H, B(13)H, и B(19)H остаются свободными. Оба аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют связи с пятью атомами Ag, используя одинаковый набор координирующихся ребер. В анионе A1 ребра B(1)-B(10), B(1)-B(5) и B(10)-B(7) образуют по две прочные связи, B(4)-B(8) и B(10)-B(8) – по две слабые связи, B(2)-B(6) – прочную и слабую связи. В анионе A2 B(11)-B(20) соответствующие координирующиеся ребра, за исключением B(14)-B(18), распределяются аналогичным образом. Ребро B(14)-B(18), в отличие от B(4)-B(8), образует две прочные связи.

В структуре как в основных, так и в дополнительных взаимодействиях участвуют атомы и бора и водорода, о чем свидетельствуют расстояния Ag-B(H) – 2.46(1)- 2.70(1) Å (2.89(1) -3.25(1) Å), Ag-H(B) – 1.88-2.42 Å (2.27-2.74 Å) и углы AgHB – 90-116° (90-120°). В комплексе атомы Ag и клозо-декаборатные полиэдры объединены в слои. Мостиковые лиганды DMF связывают слои в трехмерный каркас.



Рисунок 20. Строение координационных узлов в структуре $[Ag_2(DMF)(B_{10}H_{10})]$: Ag(1) (a), Ag(4) (б), Ag(2) (в) и Ag(3) (г).

Единственный комплекс полимерного строения с *клозо*-декаборатным анионом и дополнительным лигандом L формулы $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ описан в работе [69]. Строение комплекса состоит из полимерных цепей, сформированных *клозо*-декаборатным анионом, атомами серебра (I) и координированных молекул трифенилфосфина - (координационный узел - $[Ag[L_2L^*]]^-$) (Рисунок 21). Каждая анион координируется к четырем атомам Ag(I). Короткие и удлиненные связи Ag–B находятся в диапазонах 2.595 (8) –2.704 (8) и 2.749 (7) –2.872 (8) Å, соответственно; связи Ag–H равны 2.08-2.34 Å, углы AgHB составляют 95-113 °.



Рисунок 21. Фрагмент структуры комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]_n$.

1.2.5. Биядерные комплексы Ag(I) с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом [B₁₀H₁₀]²⁻ и Ph₃P

В работах [69]- [70] селективно выделены и охарактеризованы биядерные комплексы общей формулы $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$, в которых в качестве мостикового лиганда выстувает анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В зависимости от условий реакции для $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ в работах [69]- [70] определены условия получения позиционных изомеров. Так, при взаимодействии $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ с $[Ag(Ph_3P)_3]NO_3$ в CH₃CN, получен комплекс 1-2, 6(9)-10 $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ (*Рисунок 22 (a*)). Геометрические параметры связи MHB: Ag–B, 2.561 (4) –2.617 (4) Å; Ag–H, 1.97–2.29 Å; угол AgHB составляет 109-122 °.

Другой позиционный изомер 1–2, 5–8 $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ получен при взаимодействии $[Et_3NH]_2[B_{10}H_{10}]$ с $[Ag(Ph_3P)_3]NO_3$ в смеси CF₃COOH/CH₃CN. В полученном комплексе (*Рисунок 22 (б)*), анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется к атомам серебра апикальными ребрами B(1) –B(2) и B(3)–B(7) (или B(5)–B(8) в другом энантиомере) [70]. Ад (1)–В связи с апикальной вершиной (2.577 (3) и 2.519 (3) Å)

короче, чем Ag(2)–В связи с вершиной между экваториальными поясами (2.653 (3) и 2.799 (3) Å). Расстояния Ag–H находятся в диапазоне от 2.06 до 2.34 Å, угол AgHB варьируется от 90.0 до 105.3 °.

При использовании в реакциях комплексообразования протонированной формы *клозо*-декоборатного аниона (взаимодействие [PPh₄][B₁₀H₁₁] с [Ag(Ph₃P)₃]NO₃ в ацетонитриле) выделен комплекс 1-2, 1-4 [Ag₂(Ph₃P)₄[B₁₀H₁₀]], в котором координация к атому металла происходит апикальными ребрами при одной апикальной вершине [69]. (*Рисунок 22 (в)*). Геометрические параметры связей координации AgHB: Ag–B, 2.642 (3) –2.783 (4) Å; Ag–H, 2.12–2.55 Å; углы AgHB варьируются от 118 до 120 °. Нужно отметить, что в комплексе происходит искажение ребер аниона: связь B(2)–B(3) удлинена и равна 1.947 (10), B(4)–B(5) связь укорочена и составляет 1.543 (9) Å.



ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Методы исследования и анализа

Элементный анализ¹ на углерод, водород и азот осуществляли на приборе CHNS–3FA 1108 (Carlo Erba). Данные элементного анализа указаны в таблицах 3, 5, 13, 20, 22.

Определение содержания бора и металлов методом ICP MS² выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Данные элементного анализа синтезированных соединений приведены для высушенных образцов.

ИК спектры³ соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ–02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich) или четыреххлористом углероде. Данные ИК указаны в таблицах 4, 12, 21. **КР спектры** соединений записывали на ИК спектрофотометре VERTEX 70 с приставкой RAM II FT-Raman module.

ЭПР спектры⁴ 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 АС и DC намагниченности PPMS 9 фирмы Quantum Design.

¹ Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН

² Исследование образцов методом ICP MS выполнено зав. АИЦ ФГУП «ИРЕА», к.х.н. Ретивовым В.М.

³ ИК и КР спектры записаны в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н. Гоевой Л.В.

⁴ 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. Уголковой Е.А., с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н.

Рентгеноструктурные исследования⁵ проводились на автоматических дифрактометрах Bruker AXS P4, Bruker AXS SMART и Bruker APEX DUO CCD (излучение MoK, графитовый монохроматор. Расчеты по расшифровке структур проводились с использованием программ SHELXS97 и SHELXL97 [71] и OLEX2 [72].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номера ССDС указаны в таблице 11, 18. Кристаллические данные не депонированных соединений указаны в таблицах 6, 14, 23.

⁵ Рентгеноструктурные исследования выполнены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н.

2.2. Синтез и очистка исходных веществ

Диэтиловый эфир встряхивали с 10% раствором сульфата железа (II), контролируя содержание пероксидов, согласно принятым методикам, а затем перегоняли над алюмогидридом лития (t_{кип} = 34 °C).

Декаборан-14. Технический раствор декаборана–14 в толуоле с содержанием основного вещества не более 20% концентрировали, а затем полученный продукт очищали при помощи сублимации в вакууме ($t_{cy6} = 80^{\circ}$ C, p = 1.3 Па). Очищенный декаборан-14 использовали в синтезе аниона [$B_{12}H_{12}$]²⁻.

Триэтиламин [73] встряхивали с твердым гидроксидом калия в течение нескольких дней до прекращения потемнения гидроксида калия и перегоняли при атмосферном давлении (t_{кип} = 89 °C).

Эфират трехфтористого бора [73] перегоняли в вакууме ($t_{\kappa u \pi} = 38^{\circ}$ C, p = 6 мм рт. ст.).

Триэтиламинборан Et₃NH·BH₃

Триэтиламинборан получали по методике, описанной в [74]

 $3LiBH_4 + (C_2H_5)_2OBF_3 \rightarrow 3LiF + 2B_2H_6 + (C_2H_5)_2^{o}$

 $B_2H_6 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow 2(C_2H_5)_3N \cdot BH_3.$

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и капельной воронкой, помещали навеску LiBH₄ (24 г, 1,08 моль), добавляли 400 мл диэтилового эфира и продували сухим аргоном в течение 15 мин. К полученной суспензии по каплям добавляли 55 мл (63г, 0,44 моля) (C₂H₅)₂OBF₃. Выделяющийся при этом диборан, вытесняли из колбы током сухого аргона и поглощали триэтиламином (250 мл). По окончании выделения газа, триэтиламин отгоняли при атмосферном давлении, а затем в вакууме (t_{кип.} = 101°C, ρ = 13 мм рт.ст.). Выход 95 мл (106 г) (C₂H₅)₃NH·BH₃.

Бензол, гексадекан, гептан, этиловый спирт, толуол, диметилформамид (DMF), ацетонитрил, дийодэтан (марки чда) использовали без дополнительной очистки. Борогидрид лития, натрия сульфит, меди(II) сульфат, меди(I) хлорид, серебра(I) нитрат, трифенилфосфин (Ph₃P), 2,2⁻-бипиридил (*bipy*), 2,2⁻бипиридиламин (*bpa*), 1,10-фенантролин (*phen*) использовали без дополнительной очистки.

Додекагидро-клозо-додекаборат триэтиламмония (Et₃NH)₂[B₁₂H₁₂] получали в результате пиролиза раствора декаборана-14 в триэтиламинборане [75] согласно приведенной схеме:

 $B_{10}H_{14} + 2Et_3N \cdot BH_3 \rightarrow (Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}] + 3H_2\uparrow$

Четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, воздушным обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, заполняли 1л гексадекана, и нагревали до 190°С в постоянном токе аргона и медленно добавляли раствор декаборана–14 (60 г; 0.49 моль) в 160 мл триэтиламинборана (126.5 г; 1.1 моль). При этом происходило бурное выделение водорода и образование осадка *клозо*-додекабората триэтиламмония. По окончании реакции систему охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промывали толуолом, гептаном и диэтиловым эфиром. Сухой осадок растворяли в 2.5 л кипящей воды, подкисленной 50 мл концентрированной серной кислотой. Выпавший после охлаждения раствора белый кристаллический осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 144.5 г триэтиламмония додекагидро-*клозо*-додекабората (85% на В₁₀Н₁₄).

Клозо-додекабораты щелочных металлов – кипячением (Et₃NH)₂[B₁₂H₁₂] в водном растворе соответствующего гидроксида до полного удаления триэтиламина.

*Клозо-*додекабораты с органическими катионами R_nNH_{4-n}⁺, Ph₄P⁺ синтезировали по обменным реакциям *клозо*-боратов щелочных металлов с соответствующими галогенидами.

Додекагидро-*клозо*-додекаборатокупрат(I) тетрафенилфосфония $\{(C_6H_5)_4P[Cu[B_{12}H_{12}]]\}_n$ получали при нагревании до 80° С водной суспензии $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{12}]$ и Cu₂SO₄ в присутствии Na₂SO₃ [75].

Додекагидро-клозо-додекаборатодисеребро(I), $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и додекагидро-клозо-додекаборатоаргентат цезия, $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ получали по методике [64], при соотношении реагентов ($[B_{12}H_{12}]^2$: Ag^+) 1:2 или 1:1 соответственно.

Нитрато-ди(2,2`-бипиридил)серебро(I) {[Ag(*bipy*)₂]NO₃}_п получали при взаимодействии нитрата серебра(I) (0.1 моль) с *bipy* (0.2 моля). В результате реакции через 15 минут наблюдали образование белого осадка, который отфильтровывали, промывали водой и ацетонитрилом (2x10 мл), и высушивали на воздухе. Перекристаллизация конечного продукта из ацетонитрила привела к получению монокристаллов соединения {[Ag(*bipy*)₂]NO₃}_п. Выход не превышал 70%. Строение комплекса определено методом PCA. Данные элементного анализа указаны в таблице 20.

Нитрато-тетра(2,2`-бипиридиламин)серебро(I) $\{[Ag(\mu-NO_3)(bpa)_4]\}_n$ и нитрато-ди(1,10-фенантролин)серебро(I) $[Ag(phen)_2]NO_3$ получали аналогично методике получения соединения $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ при взаимодействии нитрата серебра (I) (0.1 моль) с *bpa* (0.2 моль) или *phen* (0.2 моль), соответственно. После проведения всех вышеперечисленных действий и перекристаллизации получены монокристаллы, параметры ячейки которых соответствуют параметрам соединений $\{[Ag(\mu-NO_3)(bpa)_4]\}_n$, описанного в литературе [76] и $[Ag(phen)_2]NO_3$. Строение комплексов определено методом РСА. Данные элементного анализа указаны в таблице 20.

 $[Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})(bipy)_{4}]Cl_{2}\cdot bipy\cdot H_{2}O, [Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})_{2}(bpa)_{2}]\cdot H_{2}O, Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})(phen)_{4}]Cl_{2}\cdot H_{2}O$ получали по методикам [24] и [77] при взаимодействии CuCl с соответсвующим лигандом L в соотношении 1:1. Данные элементного анализа указаны в таблице 3.

2.3. Методики синтеза комплексных соединений Си с додекагидро-*клозо*додекаборатным анионом

2.3.1. Общие методики синтеза соединений меди (II)

Методика 1



L= bipy, phen, bpa

К раствору 0.1 ммоля $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ в DMF (10 мл) добавляли раствор 0.2 ммоль CuCl в DMF (10 мл) и 0.4 ммоль соответствующего лиганда L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*) в ацетонитриле (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (от 4 до 72 часов) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующийся кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. По предложенной методике для всех лигандов образуется смесь продуктов, которую разделяли механически. Выход комплексных соединений не превышал 60%.

По данной методике получены комплексы $[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2), $[Cu^{II}_3(\mu_3-CO_3)(bipy)_6][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 4,5DMF$ (6), $[[Cu^{II}_2(\mu_2-CO_3)(bipy)_4][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 2DMF]_n$ (7), $[Cu^{II}_2(\mu_2-CO_3)(phen)_4][B_{12}H_{12}] \cdot DMF \cdot H_2O$ (11).





L = bipy, bpa

К раствору 0,1 ммоля ((C₄H₉)₃NH)₂[B₁₂H₁₂] в DMF (10 мл) добавляли 0,1 ммоль CuCl в DMF (10 мл) и 0,2 ммоль соответствующего лиганда L (L = *bipy*, *bpa*) в DMD (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (от 4 до 36 часов) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадоки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. В случае *bpa* образуется смесь продуктов, которую разделяли механически. В случае *bipy* образование продукта протекало селективно. Выход комплексных соединений не превышал 70%.

По данной методике получены комплексы $[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (2), $[Cu^{II}(bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]]\cdot 2DMF$ (10).



L = bipy, phen, bpa

К раствору 0,1 ммоль (C_6H_5)₄PCu^I[$B_{12}H_{12}$] в DMF (10 мл) или ацетонитриле (10 мл) приливали 0,2 ммоля органического лиганда L (L = *bipy, bpa, phen*) в DMF (10 мл) или ацетонитриле (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (в течение 24 часов) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Комплексные соединения для всех лигандов образуются селективно, выход не превышал 60%.

По данной методике получены комплексы $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (1), $[[Cu^{II}(bpa)_{2}][B_{12}H_{12}]]_{n}$ (4) $[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot CH_{2}CN]_{n}$ (5), $[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 2DMF]_{n}$ (7), $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11).



L = bpa, phen

К раствору 0,1 ммоля Cs[Ag[B₁₂H₁₂]] в DMF (10 мл) добавляли 0,1 ммоль CuCl в DMF (10 мл) и 0,2 ммоль соответствующего лиганда L (L = *bpa*, *phen*) в DMF (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (4 часа) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 x 50 мл) и высушивали на воздухе. Для лиганда *phen* по предложенной методике образовывалась смесь продуктов, которую разделяли механически. Выход комплексных соединений не превышал 60%.

По данной методике получены комплексы $[Cu^{II}_{2}(bpa)_{2}(DMF)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (2), $[Cu^{II}_{4}((\mu_{3}\text{-OH})_{2}(\mu_{2}\text{-OH})_{2}(DMF)_{2}(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 0.16H_{2}O$ (12), $[[Cu^{II}(phen)_{2}][B_{12}H_{12}]]_{n}$ (13).



К раствору 0,11 ммоль (C₆H₅)₄PCu^I[B₁₂H₁₂] или ((C₄H₉)₃NH)₂[B₁₂H₁₂] в DMF (10 мл) приливали соответствующий исходный комплекс (0.11 ммоль [Cu^{II}₂(μ -CO₃)₂(*bpa*)₂]·H₂O (a), 0.11 ммоль [Cu^{II}₂(μ -CO₃)(*phen*)₄]Cl₂·DMF·H₂O (b) или 0.27 ммоль {[Ag(*bipy*)₂]NO₃}_n (c) в DMF (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (24-36 часов) и сопровождался изменением окраски реакционных растворов. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на

воздухе. Для систем с *bpa* и *phen* образование продуктов происходило селективно. В случае системы с *bipy* происходило образование смеси продуктов, которую разделяли механически. Выход комплексных соединений не превышал 50%.

По данной методике образуются комплексы: {[$Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{2}$][$B_{12}H_{12}$]·2DMF}_n (**3**), [$Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}$][$B_{12}H_{12}$]·DMF·H₂O (**11**), [$Cu^{II}_{3}(\mu_{3}-CO_{3})(bipy)_{6}$][$B_{12}H_{12}$]₂·2H₂O·4,5DMF (**6**), [[$Cu^{II}(bipy)(DMF)_{4}$][$B_{12}H_{12}$]]_n (**8**).

Методика 6



К раствору 0.2 ммоль (C₂H₅)₄N[Ag[B₁₂H₁₂]] в охлажденном DMF (10 мл) приливали раствор 0.1 ммоль [Cu^{II}₂(μ -CO₃)(*bipy*)₄]Cl₂·*bipy*·H₂O в охлажденном DMF. Охлаждение DMF проходило в холодильной камере при 5°C в течение 1 часа. Процесс образования конечных продуктов протекал в течении 48 ч. при охлаждении в холодильной камере. Образующийся селективно кристаллический осадок соединения [Cu^{II}₂(μ ₂-OH)₂(*bipy*)₂(DMF)₂][B₁₂H₁₂]·2DMF (9) отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход продукта составляет около 60 %.

Методика 7



К раствору 0,1 ммоль (C_6H_5)₄PCu^I[$B_{12}H_{12}$] в смеси ацетонитрила (5 мл) и дийодметана (5 мл) приливали исходный комплекс 0.1 ммоль [$Cu^{II}_2(\mu$ - CO_3)(*phen*)₄]Cl₂·DMF·H₂O в смеси ацетонитрила (5 мл) и дийодметана (5 мл). Процесс образования конечного продукта протекал в течение 24 часов. Образующийся кристаллический осадок соединения [$Cu^{II}(phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$ ·2CH₂I₂ (**17**) отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход комплексного соединения не превышал 60%.

Таблица 1. Методики синтеза комплексных соединений меди (II)

№ методики	Растворитель	Реагенты	Продукты
		$[Ag_2[B_{12}H_{12}]] + 2CuCl + 4L$	$[Cu^{II}_{3}(\mu_{3}-CO_{3})(bipy)_{6}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 4,5DMF$ (6)
	DMF/CH ₃ CN		$[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}\text{-}CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 2DMF]_{n} (7)$
			$[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)
1			$[Cu(CO_3)(bpa)]_2 \cdot 2H_2O$
			$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)
			Ag(<i>phen</i>)Cl
2		$((C_4H_9)_3NH)_2[B_{12}H_{12}] + CuCl + 2L$	$[Cu^{II}(bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2DMF$ (10)
	DMF		$[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)
			[Cu(<i>bpa</i>)Cl]Cl·DMF
3			$[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}\text{-}CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot CH_{3}CN]_{n} (5)$
		MF или H_3 CN $(C_6H_5)_4$ PCu ^I [B ₁₂ H ₁₂] + 2L	$[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}\text{-}CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 2DMF]_{n} (7)$
			$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF(1)$
			${[Cu^{II}(bpa)_2][B_{12}H_{12}]}_n$ (4)
			$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)

4			$[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)	
	DME	$C_{0}[\Lambda_{\alpha}[\mathbf{R}_{\alpha}]\mathbf{H}_{\alpha}]] + C_{0}C_{1} + 2I_{1}$	$[Cu^{II}_{4}((\mu_{3}\text{-}OH)_{2}(\mu_{2}\text{-}OH)_{2}(DMF)_{2}(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2} \cdot 0.16H_{2}O$	
		$Cs[Ag[D_{12}I_{12}]] + CuCI + 2L$	(12)	
			$[Cu^{II}(phen)_2][B_{12}H_{12}]$ (13)	
5		$(C_6H_5)_4PCu^{I}[B_{12}H_{12}] +$	$\{[Cu^{II}_{a}(u_{a},OH)_{a}(hna)_{a}][B_{1a}H_{1a}]\cdot 2DME\}$ (3)	
		$[(\mathrm{Cu}^{\mathrm{II}}_{2}(\mu\text{-}\mathrm{CO}_{3})_{2}(bpa)_{2}]\cdot\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	$([Cu _2(\mu_2 OII)_2(0pu)_2][D_{12}II_{2}] 2DIVII)_{ii}(0)$	
		$((C_4H_9)_3NH)_2[B_{12}H_{12}] +$		
	DMF	$[Cu^{I_2}(\mu-CO_3)(phen)_4][B_{12}H_{12}] \cdot DMF \cdot H_2O (11)$		
		$CO_3)(phen)_4]$ · Cl_2 ·DMF·H ₂ O	2 O	
		$(C_6H_5)_4PCu^{I}[B_{12}H_{12}] +$	$[Cu^{II}_{3}(\mu_{3}\text{-}CO_{3})(bipy)_{6}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 4,5DMF (6)$	
		${[Ag(bipy)_2]NO_3}_n$	$[[Cu^{II}(bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]]_n$ (8)	
6		$2(C_2H_5)_4N[Ag[B_{12}H_{12}]] +$		
	DMF, хол.	$[Cu^{II}_{2} (\mu - [Cu^{II}_{2} (\mu_{2} - OH)_{2} (bipy)_{2} (DMF)_{2}][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF (9)$		
		CO ₃)(<i>bipy</i>) ₄]Cl ₂ · <i>bipy</i> ·H ₂ O		
7		$(C_6H_5)_4PCu^{I}[B_{12}H_{12}] +$		
CH ₃ CN/CH ₂ I ₂		$[Cu^{II}_{2}(\mu$ -	$[Cu^{II}(phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_2I_2$ (17)	
		$CO_3)(phen)_4] \cdot Cl_2 \cdot DMF \cdot H_2O$		

2.3.2. Общие методики синтеза соединений Сu (I/II), Cu(I)



К раствору 0,1 ммоль (C_6H_5)₄PCu^I[$B_{12}H_{12}$] в ацетонитриле (10 мл) или смеси ацетонитрила и дийодметана (10 мл) приливали 0,1(0,2) ммоля органического лиганда *phen* в соответствующем растворителе. Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (4-24 часа) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. В случае использования смеси растворителей образовывалась смесь комплексных соединений, которые разделяли механически. Выход не превышал 60%.

По данной методике образуются комплексы $\{[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2\}[B_{12}H_{12}]_2$ (14), $[[Cu^{II}(phen)_3][B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN \cdot 2CH_2I_2$ (15).





К раствору 0,1 ммоль (C_6H_5)₄Pcu^I[$B_{12}H_{12}$] в ацетонитриле (10 мл) приливали 0,1 ммоля *phen* в смеси ацетонитрила (5 мл) и дийодметана (5 мл) и 0,1 ммоля Ph₃P в бензоле. Процесс образования конечного продукта протекал в течение от 24 часов при температуре 5°C, с сопровождением изменения окраски реакционного раствора. Образующийся кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход комплексного соединения не превышал 60%.

По данной методике образуется комплекс $[[Cu^{I}(phen)_{2}]_{2}[B_{12}H_{12}]] \cdot C_{6}H_{6}]$ (16).

Растворитель	Реагенты	Продукты
CH ₃ CN	$(C_6H_5)_4Cu^{I}[B_{12}H_{12}]+1(2)L$	${[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2}[B_{12}H_{12}]_2$ (14)
CH ₃ CN/CH ₂ I ₂		${[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2}[B_{12}H_{12}]_2$ (14)
		$[[Cu^{II}(phen)_3][B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN \cdot 2CH_2I_2$ (15)
CH ₃ CN/C ₆ H ₆ /CH ₂ I ₂ ,	$(C_{6}H_{5})_{4}Cu^{I}[B_{12}H_{12}] + phen +$	$[[Cu^{I}(phen)_{2}]_{2}[B_{12}H_{12}]] \cdot C_{6}H_{6}]$ (16)
$t = 5^{\circ}C$	Ph ₃ P	

Таблица 2. Методики синтеза комплексных соединений меди (I/II), (I)

2.4. Экспериментальные данные анализа комплексов меди

2.4.1. Исходные комплексы меди

Таблица 3. Результаты элементного анализа исходных комплексов меди

Соелинение	Содержание (найдено/вычислено), %				
Сосдинение	Cu	C	Н	Ν	
$[Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})(bipy)_{4}]Cl_{2}\cdot bipy\cdot H_{2}O$	15.58/15.65	60.53/60.66	3.94/3.97	13.76/13.8	
$[\mathrm{Cu}^{\mathrm{II}}_{2}(\mu - \mathrm{CO}_{3})_{2}(bpa)_{2}] \cdot \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	23.97/24.00	47.56/47.63	3.37/3.43	15.81/15.87	
$Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})(phen)_{4}]Cl_{2}\cdot H_{2}O$	13.92/13.99	63.75/64.82	3.47/3.55	12.29/12.34	

2.4.2. Комплексы с лигандом bpa

Таблица 4. Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных комплексов 1-4, v см⁻¹

	v(OH)	$\nu(\mathrm{NH})_{bpa}$	v(BH)	v(C=O) _{DMF}	δ(BBH)	V _{гетероцикл}	π(СН) гетероцикл
1)	3302	3255, 3201, 3139	2460	_	1057		775
2)	_	3244, 3206, 3137	2471	1669, 1628	1058	1600-600	770
3)	3302	3255, 3201, 3139	2460	_	1057		775
4)	_	3247, 3200, 3134	2468		1056		770

Соелицение	Содержание (найдено/вычислено), %					
Coedimentite	Cu	С	Н	N	В	
(1)	19.77/19.75	37.31/37.34	4.72/4.70	13.08/13.06	20.15/20.17	
(2)	9.22/9.18	45.11/45.13	6.13/6.12	16.15/16.19	18.78/18.74	
(3)	19.77/19.75	37.31/37.34	4.72/4.70	13.08/13.06	20.15/20.17	
(4)	11.80/11.60	43.76/43.85	5.43/5.52	15.27/15.34	23.60/23.68	

Таблица 5. Результаты элементного анализа для комплексов 1-4

Таблица 6. Кристаллографические данные для комплексов 1-4

	(1)	(2)	(3)	(4)
Т	-250 K	120 K	150 K	180 K
a, Å	9.5028(10)	10.2261(5)	9.2883(5)	8.3668(6)
b, Å	9.6187(10)	15.2774(8)	10.2632(5)	9.9199 (7)
c, Å	10.1975(11)	14.3185(8)	10.8435(5)	9.9519(12)
α, °	84.674(2)	90.000	78.375(1)	111.437(3)
β, °	88.588(2)	102.309(1)	77.205(1)	101.336(3)
γ, °	80.180(2)	90.000	65.807(1)	110.833(2)
Пр.гр.	P-1	$P2_1/c$	P-1	P-1
Z	1	2	1	1
V, Å ³	914.44	2185.53	912.33	666.04

Связь	d, Å
Cu(1)-O(1)#1	1.917(2)
Cu(1)-O(1)	1.933(2)
Cu(1)-N(1)	1.996(2)
Cu(1)-N(2)	1.978(2)
Угол	ω, °
O(1)#1-Cu(1)-N(1)	92.35(9)
O(1)-Cu(1)-N(2)	95.87(8)
N(1)-Cu(1)-N(2)	90.25(9)
O(1)-Cu(1)-O(1)#1	81.49(8)

Таблица 7. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса 1

Таблица 8. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса 2

Связь	d, Å
Cu(1)-N(1)	2.003
Cu(1)-N(2)	2.016
Cu(1)-O(1)	2.365
Угол	ω, °
N(1)-Cu(1)-N(2)	85.50
N(1)-Cu(1)-O(1)	90.89
N(2)-Cu(1)-O(1)	90.88

Связь	d, Å
Cu(1)-O(1)#1	1.927(1)
Cu(1)-O(1)	1.943(1)
Cu(1)-N(1)	2.004(1)
Cu(1)-N(2)	1.979(1)
Угол	ω, °
O(1)#1-Cu(1)-N(1)	96.39(5)
O(1)-Cu(1)-N(2)	91.68(5)
N(1)-Cu(1)-N(2)	88.67(5)
O(1)-Cu(1)-O(1)#1	83.12(4)

Таблица 9. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , $^{\circ}$ в структуре комплекса 3

Таблица 10. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса 4

Связь	d, Å
Cu(1)-N(1)	1.9971
Cu(1)-N(2)	2.0025
Cu(1)-H(1)	2.1834
Угол	ω, °
N(1)-Cu(1)-N(2)	85.93
N(1)-Cu(1)-N(2)#1	94.07
N(1)-Cu(1)-H(1)	86.50
N(2)-Cu(1)-H(1)	89.21

2.4.3. Комплексы с лигандом bipy

Таблица 11. Номера ССDС комплексов 5-10

Соотничение	Номер
Соединение	CCDC
$[[Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot CH_{3}CN]_{n} (5)$	1529195
$[Cu^{II}_{3}(\mu-CO_{3})(bipy)_{6}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 4,5DMF$ (6)	1559297
$[[Cu^{II}_{2}(\mu - CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2} \cdot 2H_{2}O \cdot 2DMF]_{n} (7)$	1529196
$[[Cu^{II}(DMF)_4(bipy)][B_{12}H_{12}]]_n$ (8)	_
$[Cu^{II}_{2}(\mu-OH)_{2}(bipy)_{2}(DMF)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (9)	_
$[Cu^{II}(bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2DMF$ (10)	—

	v(OH)	v(CH) _{bipy}	v(BH)	v(C≡N)	v(C=O) _{DMF}	v(CO)	δ(BBH)	V _{гетероцикла}	π(CH) гетероцикла
(8)		3080	2455		1670		1058		773
(9)	3583	3058	2468	2250	1671, 1652	_	1058	1600-600	771
(10)	-	3058	2474		1675		1059]	771

Таблица 12. Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах комплексов 8-10, см⁻¹

Таблица 13. Результаты элементного анализа для комплексов 8-10

Соелинение	Содержание (найдено/вычислено), %					
	Cu	С	Н	Ν	В	
(8)	9.74/9.72	40,42/40.41	7.37/7.40	12.83/12.85	19.82/19.84	
(9)	16.70/16.68	40.98/41.01	5.84/5.82	11.01/11.04	17.05/17.04	
(10)	16.70/16.68	40.98/41.01	5.84/5.82	11.01/11.04	17.05/17.04	

	(8)	(9)	(10)
Т	-250 K	150 K	150 К
a, Å	12.4517(4)	9.4472(21)	9.0305(4)
b, Å	12.4812(4)	10.2432(22)	14.3504(6)
c, Å	14.0296(5)	12.1649(26)	20.2446(8)
α, °	113.273(1)	98.400(3)	90.000
β, °	91.145(1)	100.110(3)	94.312(1)
γ, °	117.239(0)	103.637(3)	90.000
Пр.гр.	P-1	P-1	P2 ₁ /c
Z	1	1	2
V, Å ³	1726.17	1104.41	2616.10

Таблица 14. Кристаллографические данные для комплексов 8-10

Связь	d, Å
Cu(1)-N(1)	1.9892(15)
Cu(1)-N(2)	1.9992(15)
Cu(1)-O(1)	1.9623(14)
Cu(1)-O(2)	1.9798(13)
Cu(1)-O(3)	2.476
Cu(1)-O(4)	2.3093(16)
Угол	w , °
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.38(6)
N(2)-Cu(1)-O(1)	91.63(6)
O(1)-Cu(1)-O(2)	93.82(6)
O(2)-Cu(1)-N(1)	92.98(6)
N(1)-Cu(1)-O(4)	96.52(6)
N(1)-Cu(1)-O(3)	86.893

Таблица 15. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса 8

Связь	d, Å
Cu(1)-O(1)	1.929(4)
Cu(1)-O(1)#1	1.936(4)
Cu(1)-O(2)	2.328(6)
Cu(1)-N(1)	1.999(3)
Cu(1)-N(2)	1.985(3)
Угол	ω, °
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.2(1)
N(2)-Cu(1)-O(1)#1	98.4(1)
O(1)-Cu(1)-O(1)#1	81.2(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	97.8(1)
N(1)-Cu(1)-O(2)	102.1(2)
O(2)-Cu(1)-N(2)	88.6(2)

Таблица 16. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса **9**
Связь	d, Å
Cu(1)-N(1)	1.978(1)
Cu(1)-N(2)	2.104(1)
Cu(1)-N(3)	2.093(1)
Cu(1)-N(4)	1.973(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.3032(6)
Угол	ω, °
N(1)-Cu(1)-N(2)	79.90(6)
N(2)-Cu(1)-N(3)	111.92(6)
N(3)-Cu(1)-N(4)	80.22(6)
N(4)-Cu(1)-N(1)	175.51(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	92.20(4)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	127.61(5)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	120.46(5)
N(4)-Cu(1)-Cl(1)	91.86(5)

Таблица 17. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса 10

2.4.4. Комплексы с лигандом phen

Таблица 18. Номера ССДС комплексов 11-17

Соединение	Номер
	CCDC
$[Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)	1529197
$[Cu^{II}_{4}(\mu-OH)_{4}(phen)_{4}(DMF)_{2}][B_{12}H_{12}]_{2} \cdot 0.16H_{2}O$ (12)	1550001
$[Cu^{II}(phen)_2][B_{12}H_{12}]$ (13)	1549999
$[[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2][B_{12}H_{12}]_2 (14)$	1550004
$[[Cu^{II}(phen)_3][B_{12}H_{12}]] \cdot 1.55 CH_3 CN \cdot 0.45 CH_2 I_2 (15)$	1550003
$[[CuI(phen)_2]_2[B_{12}H_{12}]] \cdot C_6H_6 (16)$	1550000
$[Cu^{II}(phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]_2 \cdot CH_2I_2$ (17)	1550002

2.5. Методики синтеза комплексных соединений Ag с додекагидроклозо-додекаборатным анионом и лигандами L

2.5.1. Общие методики синтеза соединений Ag (I)

Методика 1



К раствору 0.15 ммоля Cat[Ag[B₁₂H₁₂]] (Cat= Cs⁺, K⁺) в ацетонитриле (10 мл) или смеси DMF и ацетонитрила (10 мл) добавляли 0.15 (0.3) ммоль соответствующего лиганда L (L=*bipy, bpa, phen*) в ацетонитриле (10 мл) или смеси DMF и ацетонитрила (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (от 4 до 72 часов) и сопровождался изменения окраски реакционных растворов. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Для всех систем образование продуктов протекало селективно. Выход комплексных соединений не превышал 70%.

По данной методике получены комплексы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2CH_3CN$ (20), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n \cdot DMF$ (19).

Методика 25



L= bipy, phen, bpa;

К раствору 0.1 ммоля [Ag₂[B₁₂H₁₂]] в смеси ацетонитрила и диметилформамида (10 мл) добавляли 0.2 ммоль органического лиганда L (L=*bipy*, *bpa*, *phen*) в смеси ацетонитрила и диметилформамида (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (4 до 24 часов) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход комплексных соединений не превышал 60%.

По данной методике получены комплексы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2CH_3CN$ (20), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n \cdot DMF$ (19).







К раствору 0.1 ммоля ((C₄H₉)₃NH)₂[B₁₂H₁₂] в смеси CH₃CN и DMF (10 мл) добавляли 0.1 (0.2) ммоль соответствующего исходного комплекса серебра в CH₃CN и DMF (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (24 часа) с сопровождением изменения окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход комплексных соединений не превышал 60%.

По данной методике получены комплексы $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (21), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n$ ·DMF (19).



L = bipy, phen, bpa

77

К раствору 0,1 ммоля Cs[Ag[B₁₂H₁₂]] в DMF (10 мл) добавляли 0,2 ммоль соответствующего органического лиганда L (L= *bipy*, *bpa*, *phen*) в DMF (10 мл) и 0,2 ммоль трифенилфосфина в бензоле (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (от 4 до 36 часов) с сопровождением изменения окраски реакционного раствора. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 x 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход комплексных соединений не превышал 55%.

По данной методике получены комплексы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2(Ph_3P)_2] \cdot 0.5CH_3CN$ (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).

Методика 5



К раствору 0.1 ммоля $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ в DMF (10 мл) добавляли 0.2 ммоль органического лиганда L = *bpa* в DMF (10 мл). Процесс образования конечных продуктов протекал во времени (24 часа) и сопровождался изменением окраски реакционного раствора. Образующийся кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2 х 50 мл) и высушивали на воздухе. Выход комплексного соединения не превышал 60%.

По данной методике получен комплекс { $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]$ ·2DMF} (25).

№ методики	Растворитель	Реагенты	Продукты	Номер ССDС
1	CH₃CN или CH₃CN/DMF	$Cat[Ag[B_{12}H_{12}]] +$ 1(2) L $Cat=Cs^+, K^+$	$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_{2}]_{n} \cdot 2CH_{3}CN$ (20) $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}]_{n} (18)$ $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_{2}]_{n} \cdot DMF$ (19)	1528475 1427080 1528476
2	CH ₃ CN/DMF	$Ag_2[B_{12}H_{12}] + 1(2) L$	$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_{2}]_{n} \cdot 2CH_{3}CN$ (20) $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}]_{n} (18)$ $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_{2}]_{n} \cdot DMF$ (19)	1528475 1427080 1528476
3	CH3CN/DMF	$((C_4H_9)_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ + 1(2) [Ag(L) _n]NO ₃	$[Ag_{4}[\mu-B_{12}H_{12}]_{2}(bipy)_{4}] (21)$ $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}]_{n} (18)$ $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_{2}]_{n} \cdot DMF$ (19)	1427080 1528476
4	DMF/CH3CN/C6H6	$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + 2$ L + 2 Ph ₃ P	$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_{2}(Ph_{3}P)_{2}]\cdot 0.5CH_{3}CN$ (22) $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}(Ph_{3}P)_{2}]$ (23) $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_{2}(Ph_{3}P)_{2}]$ (24)	1426978
5	DMF	$Ag_2[B_{12}H_{12}] + 1(2) L$	{ $[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}]\cdot 2DMF$ } (25)	1427147

Таблица 19. Методики синтеза комплексных соединений серебра(I)

2.6. Экспериментальные данные анализа комплексов серебра

Таблица 20. Результаты элементного анализа исходных комплексов серебра

Соединение	Содержание (найдено/вычислено), %				
	Ag	С	Н	Ν	
${[Ag(bipy)_2]NO_3}_n$	22.28/22.37	49.14/49.81	3.28/3.34	14.44/14.52	
$\{[Ag(\mu-NO_3)(bpa)_4]\}_n$	20.89/21.05	46.72/46.89	3.46/3.54	19.02/19.14	
$[Ag(phen)_2]NO_3$	20.26/20.34	54.21/54.35	2.89/3.04	13.15/13.21	

Таблица 21. Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных комплексов 21, 22, 24

	v(CH) _{гетероцикла}	ν(BH)	v(C≡N)	v(BH) _{MBH}	δ(BBH)	$ u_{ m retepoutkna} $	π(СН) _{гетероцикла}
(21)		2493		2348	1073		816
(22)	3089	2489, 2449	2293	2356	1061	1600-600	765, 747, 705, 696
(24)		2474, 2460		2361	1065		691, 705, 724, 772, 738

Соединение	Содержание (найдено/вычислено), %				
	Ag	С	Н	N	В
(21)	32.22/ 32.20	35.83/ 35.86	4.22/ 4.21	8.33/ 8.36	19.35/ 19.37
(22)	18.08/ 18.06	56.28/ 56.31	4.87/ 4.89	4.72/ 4.69	10.88/ 10.86
(24)	17.34/ 17.36	58.02/ 58.00	4.69/ 4.70	4.53/ 4.51	10.42/ 10.44

Таблица 22. Результаты элементного анализа для комплексов 21, 22, 24

Таблица 23. Кристаллографические данные для комплексов 21, 22, 24

	(21)	(22)	(24)
Т	150 K	150 K	173 K
a, Å	8.7982(13)	10.4252(10)	11.2623(29)
b, Å	12.6372(18)	16.4085(16)	11.7533(30)
c, Å	12.8541(19)	17.5032(17)	12.3323(31)
α, °	96.501(2)	75.099(2)	69.245(3)
β, °	98.273(2)	83.049(2)	77.767(3)
γ, °	107.527(2)	87.405(2)	73.654(3)
Пр.гр.	P(-1)	P-1	P-1
Z	1	2	1
V, Å ³	1329.96	2871.86	1453.29

Связь	d, Å
Ag(1)-N(1)	2.268(8)
Ag(1)-N(2)	2.314(9)
Ag(1)-B(1)	2.396
Ag(1)-Ag(2)	3.3277(16)
Ag(2)-N(3)	2.288(9)
Ag(2)-N(4)	2.258(9)
Ag(2)-B(5)	2.398
Ag(2)-B(10)	2.619
Угол	ω, °
N(1)-Ag(1)-N(2)	72.7(3)
Ag(1)-B(1)-H(1)	40.538
N(1)-Ag(1)-Ag(2)	81.293
N(3)-Ag(2)-N(4)	73.0(3)
Ag(2)-B(5)-H(5)	46.093
Ag(2)-B(10)-H(10)	60.551

Таблица 24. Некоторые длины связей d, Å и углы ω , ° в структуре комплекса (21)

Связь	d, Å
Ag(1)-N(1)	2.306(3)
Ag(1)-N(2)	2.400(3)
Ag(1)-P(1)	2.385(1)
Ag(1)-B(1)	2.839(4)
Ag(2)-N(3)	2.311(3)
Ag(2)-N(4)	2.302(3)
Ag(2)-P(2)	2.365(1)
Ag(2)-B(12)	3.168(3)
Угол	ω, °
N(1)-Ag(1)-N(2)	70.8(1)
N(1)-Ag(1)-P(1)	124.29(8)
Ag(1)-B(1)-H(1)	39(2)
N(3)-Ag(2)-N(4)	72.1(1)
N(3)-Ag(2)-P(2)	136.46(8)
Ag(2)-B(12)-H(12)	19(2)

Таблица 25. Некоторые длины связей d, Å и углы ω, ° в структуре комплекса (22)

Связь	d, Å
Ag(1)-N(1)	2.429(2)
Ag(1)-N(2)	2.377(2)
Ag(1)-P(1)	2.3935(7)
Ag(1)-B(1)	2.735(1)
Ag(1)-B(2)	2.848(2)
Угол	ω, °
N(1)-Ag(1)-N(2)	69.54(5)
N(1)-Ag(1)-P(1)	124.02(3)
Ag(1)-B(1)-H(1)	48(1)
Ag(1)-B(2)-H(2)	53(1)

Таблица 26. Некоторые длины связей d, Å и углы ω, ° в структуре комплекса (24)

Глава 3. Обсуждение результатов

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

3.1.1. Химические превращения в системах $Cu^{I}(Cu^{II})/L/[B_{12}H_{12}]^{2}/solv$ (L = *bipy*, *bpa*, *phen*; solv = CH₃CN, DMF, CH₂I₂)

Ранее в [13], [27], [45], [46] было установлено, что в системах Cu^I/[B₁₀H₁₀]²⁻/L/solv в ходе реакции комплексообразования протекает ряд параллельных окислительно-восстановительных процессов, обусловленных присутствующими в реакционном растворе лигандами: анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bpa*, *bipy*, *phen*). Были определены условия образования и охарактеризованы координационные соединений меди в различных степенях окисления с лигандами L и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$; среди них: комплексы Cu^I, гетеровалентные Cu^I(Cu^{II}) и комплексы Cu^{II}.

В данном исследовании рассматриваются процессы, протекающие в системах $Cu^{I}(Cu^{II})/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (L = *bpa*, *bipy*, *phen*) в присутствии менее реакционноспособного кластерного аниона бора - аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Обсуждаются особенности реакций комплексообразования, возможные пути их протекания, строение промежуточных и конечных продуктов реакций.

3.1.1.1. Координационные соединения Cu(II) с додекагидро-*клозо*додекаборатным 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 соответствующем значением электронного химического потенциала: $\mu[B_6H_6]^{2-} = 8.33$, $\mu[B_{10}H_{10}]^{2-} = 6.09$ и

 μ [B₁₂H₁₂]²⁻ = 5.50 эВ, убывающего в ряду [B₆H₆]²⁻ > [B₁₀H₁₀]²⁻ > [B₁₂H₁₂]²⁻ (оценки в DFT приближении B3Lyp/6-31+G*) [78]. Низкая восстановительная способность аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ в ряду *клозо*-боратных анионов не исключает возможности получения комплексных соединений Cu(II), исходя из солей или комплексов Cu(II). Кроме того, возможность получения комплексных соединений Cu(II), исходя из соединений Cu(I), диктуется свойствами азагетероциклических лигандов, которые с точки зрения принципа ЖМКО Пирсона являются жесткими основаниями, имеющими сродство к более жестким кислотам, каковыми являются катионы Cu(II).

Реакции комплексообразования в присутствии аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ проводили по методикам, представленным В таблице 27. Учитывая низкую восстановительную способность аниона [B₁₂H₁₂]²⁻, координационные соединения получали либо в условиях протекания OBP, либо в отсутствии окислительновосстановительных процессов. В первом случае в качестве источника меди использовали катионные комплексы меди(I) состава Cat[Cu[B₁₂H₁₂]] или соли меди(I). Во втором – соли меди(II) или предварительно полученные комплексы Cu(II) с азагетероциклическими лигандами. В последнем случае предполагалось проведение реакции обмена противоионами. Реакции проводили в органических растворителях CH₃CN, DMF или в смесях DMF/CH₃CN, CH₃CN/CH₂I₂; лиганды L использовали в свободном виде или в составе предварительно полученных $[(Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}]Cl_{2}\cdot bipy\cdot H_{2}O_{4}]$ $[(Cu^{II}_{2}(\mu_{2} - \mu_{2}))]$ комплексов: CO₃)(*phen*)₄]Cl₂·DMF·H₂O, [(Cu^{II}₂(µ-CO₃)₂(*bpa*)₂]·H₂O или [[Ag(*bipy*)₂]NO₃].

Среда	реагенты и схемы	продукты		
	комплексообразование в условиях ОВР			
CH ₃ CN		$[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}\text{-}CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot CH_{3}CN]_{n} (5)$		
		$[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}\text{-}CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 2DMF]_{n} (7)$		
DMF	$(C_{6}H_{5})_{4}Cu^{I}[B_{12}H_{12}] + 2L$	$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (1)		
Divit		${[Cu^{II}(bpa)_2][B_{12}H_{12}]}_n$ (4)		
		$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)		
		$[Cu^{II}(bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2DMF$ (10)		
DMF	$((C_4H_9)_3NH)_2[B_{12}H_{12}] + CuCl$ + 2I	$[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (2)		
		[Cu(<i>bpa</i>)Cl]·Cl·DMF		
	$(C_6H_5)_4Cu[B_{12}H_{12}] +$			
CH ₃ CIN/ CH ₂ I ₂	[Cu ₂ (µ ₂ -	$[Cu^{II}(phen)_{2}Cl]_{2}[B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_{2}I_{2}$ (17)		
	CO ₃)(<i>phen</i>) ₄]·Cl ₂ ·DMF·H ₂ O			
DMF	$(C_6H_5)_4Cu[B_{12}H_{12}] +$	{ $[Cu^{II}_{2}(u_{2}-OH)_{2}(bpa)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF_{n}$ (3)		
	$[(Cu_2(\mu-CO_3)_2(bpa)_2]\cdot H_2O$			
К	омплексообразование в услов	иях ОВР в присутствии соединений серебра		
		$[Cu^{II}_{3}(\mu_{3}-CO_{3})(bipy)_{6}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 4,5DMF$ (6)		
		$[[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}\text{-}CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 2DMF]_{n} (7)$		
DMF/		$[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)		
CH₃CN	$[Ag_2[B_{12}H_{12}]] + 2CuCl + 4L$	$[Cu(CO_3)(bpa)]_2 \cdot 2H_2O$		
		$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)		
		${Ag(phen)Cl}_n$		

Таблица 27. Схемы получения комлексов меди(II)

		$[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)
DMF	$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + CuCl + 2L$	[Cu ^{II} ₄ ((µ ₃ -OH) ₂ (µ ₂ -
		OH) ₂ (DMF) ₂ (phen) ₄][$B_{12}H_{12}$] ₂ ·0.16H ₂ O (12)
		$[Cu^{II}(phen)_2][B_{12}H_{12}]$ (13)
	$(C_6H_5)_4Cu[B_{12}H_{12}] +$	$[Cu^{II}_{3}(\mu_{3}\text{-}CO_{3})(bipy)_{6}][B_{12}H_{12}]_{2}\cdot 2H_{2}O\cdot 4,5DMF (6)$
DMF	${[Ag(bipy)_2]NO_3}_n$	$[[Cu^{II}(bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]]_n$ (8)
DME	$2(C_2H_5)_4N[Ag[B_{12}H_{12}]] +$	
	[Cu ₂ (µ ₂ -	$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bipy)_{2}(DMF)_{2}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (9)
	CO ₃)(<i>bipy</i>) ₄]Cl ₂ · <i>bipy</i> ·H ₂ O	
комплексообразование в отсутствии ОВР		
	$((C_4H_9)_3NH)_2[B_{12}H_{12}] +$	
DMF	$[Cu^{II}_{2}(\mu\text{-}$	$[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)
	CO ₃)(<i>phen</i>) ₄]·Cl ₂ ·DMF·H ₂ O	

3.1.1.1.1. Комплексообразование в условиях ОВР - система Cu^I /L/[B₁₂H₁₂]²⁻

3.1.1.1.1. Комплексы с мостиковой (µ-СО₃) группой

Ранее в [13], [27] было показано, что при взаимодействии CuCl с *phen* или *bipy* в смеси DMF/CH₃CN протекает окисление меди Cu(I) \rightarrow Cu(II), приводящее к выделяю биядерных комплексов меди(II) с мостиковой (μ -CO₃) группой: [(Cu₂(μ_2 -CO₃)(*phen*)₄]Cl₂·DMF·H₂O, [(Cu₂(μ_2 -CO₃)(*bipy*)₄]Cl₂·*bipy*·H₂O, [(Cu^{II}₂(μ -CO₃)₂(*bpa*)₂]·H₂O.

В присутствии аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ (в качестве источника ионов меди(I) использовали анионный комплекс (C₆H₅)₄PCu^I[B₁₂H₁₂]) при двукратном избытке

лигандов L (L = *bipy*, *phen*) независимо от используемого растворителя, селективно с высоким выходом, образуются биядерные комплексы меди(II) состава $[Cu^{II}_{2}(L)_{4}(\mu_{2}-CO_{3})][B_{12}H_{12}]$ ·solv.

Схема 1. Образование биядерных комплексов Cu(II) состава $[Cu^{II}_{2}(L)_{4}(\mu_{2}-CO_{3})][B_{12}H_{12}]$ ·solv



Анализируя состав соединений $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(L)_{4}][B_{12}H_{12}]$ ·solv, очевидно, что механизм их образования предполагает окисление Cu(I)—Cu(II) в присутствии L и образование в реакционном растворе катионных комплексов $[(Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(L)_{4}]^{2+}$, которые стабилизируются анионами Cl⁻ или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Схема 2).

Схема 2. Образование катиона $[Cu_2(\mu_2-CO_3)(L)_4]^{2+}$



Следует отметить, что в аналогичных условиях для *клозо*-декаборатного аниона, обладающего более выраженными восстановительными свойствами, образуются комплексы меди(I) состава [($Cu^{II}_{2}[\mu-B_{10}H_{10}](L)_{2}$] (L = *bipy*, *phen*), а для получения комплексов меди(II) проводили направленное окисление Cu(I) \rightarrow Cu(II),

кардинально изменяя физико-химические параметры реакций, такие как температура, растворитель и атмосфера процесса [13], [27]. Процесс окислениявосстановления с участием аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$, как правило, сопровождается его частичным разрушением до боратов. Появление в составе конечных продуктов карбонат-иона обусловлено проведением реакций на воздухе, содержащем достаточное количество CO₂.

Полученные комплексы $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot CH_{3}CN$ (5), $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF \cdot H_{2}O$ (11) CO₃)(*bipy*)₄][B₁₂H₁₂]·2DMF·H₂O (7), $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF \cdot H_{2}O$ (11) были идентифицированы на основании данных элементного анализа, ИК (раздел 2.4) и ЭПР спектроскопии. Методом РСА установлено строение монокристаллов (5), (7), (11), выделенных из реакционных растворов. Изучены их магнитные свойства.

 $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot CH_{3}CN$ $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2} -$ Кристаллы (5). $CO_3(bipy)_4[B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ (7), $[Cu^{II}_2(\mu_2 - CO_3)(phen)_4][B_{12}H_{12}] \cdot DMF \cdot H_2O$ (11) содержат комплексные димерные катионы [(Cu^{II}L₂)₂(µ₂-CO₃)]²⁺ с мостиковыми CO_3 -грукппами (L = *bipy* в (5) и (7), *phen* в (11)), анионы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и сольватные молекулы CH_3CN в (5) или DMF и H_2O в (7) и (11). В окружение атомов Cu входят четыре атома N двух молекул L и атом кислорода мостикового карбонатного аниона (Рисунок 23). Расположение связей Си-О в комплексных катионах $[(Cu^{II}L_2)_2(\mu_2-CO_3)]^{2+}$ кристаллов (5), (7), (11) соответствует конфигурации антианти. Полиэдры атомов меди в (5), (7), (11) – искаженные вытянутые квадратные пирамиды с атомом азота в апикальной вершине. Катионный комплекс в (11) отличается от (5) и (7) относительно коротким контактом (2,535(3) Å) атома Cu(2) с концевым атомом O(3) мостиковой µ-CO₃ группы, который к тому же расположен близко к аксиальной оси пирамиды (угол N апик Cu(2) O(3) равен 155,12(11)°) и потому может рассматриваться как вершина асимметрично вытянутой бипирамиды. Кроме того, в димере (11) расстояние Cu(1)...Cu(2) =5,107 Å существенно короче, чем в (5) (Cu(1)...Cu(2) = 5,460 Å) и (7) (Cu(1)...Cu(2) = 5,361 Å). Указанные особенности комплекса (11) наблюдаются также в исследованных ранее соединениях с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и Cl⁻ во внешней сфере:

 $[Cu^{II}_{2}(phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]\cdot 3,5DMF\cdot 1,25H_{2}O$ и $[Cu^{II}_{2}(phen)_{4}(\mu-CO_{3})]Cl_{2}\cdot DMF\cdot 2H_{2}O$ [13]. Соединение $[Cu^{II}_{2}(phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]\cdot 3,5DMF\cdot 1,25H_{2}O$, для которого в [27] изучены магнитные свойства, по строению координационного узла похоже на димерные катионы комплексов (5) и (7).



Рисунок 23. Строение косплекса $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]$ ·CH₃CN (5)

3.1.1.1.1.1. ЭПР исследования комплексов общей формулы [Cu₂(µ₂-CO₃)(L)₄][B₁₂H₁₂]

Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллических соединений $[Cu^{\Pi}_2(\mu_2-CO_3)(bipy)_4][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF\cdot H_2O$ (7) и $[Cu^{\Pi}_2(\mu_2-CO_3)(phen)_4][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_2O$ (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 MB, для (11) от 0.93 до 1.84 MB. В диапазоне температур от 70 – 300К температурная зависимость магнитной восприимчивости (11) описывается формулой Блини – Бауэрса для обменно-связанной пары спинов S = 1/2 при g = 2.20, J = -40 см⁻¹. Спектры ЭПР соединений (7), (11) (рис. 24) описываются ромбически-искаженным спиновым гамильтонианом с тонкой структурой для полного спина S = 1:

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

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 Рисунок 24, значения наилучших параметров спин-гамильтониана представлены в таблице 28. 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 работе [79]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [80]. В ходе минимизации варьировали *g* –факторы, параметры тонкого взаимодействия, ширины и формы линий.

Таблица 28. Значения параметров спин-гамильтониана для комплексов $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(bipy)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF\cdot H_{2}O$ (7) и $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_{2}O$ (11)

Параметры	<i>D</i> , см ⁻¹	$E, \operatorname{cm}^{-1}$	gx	<i>g</i> y	gz
(7)	0.03246	0.00596	2.058	2.042	2.276
(11)	0.03211	0.00763	2.075	2.021	2.223



б)
 Рисунок 24. Спектры ЭПР поликристаллических образцов [Cu^{II}₂(μ₂ (*hipv*), IIB₁₀H₁₀]: 2DMF:H₂O (7) (2) и [Cu^{II}₂(μ₂-CO₂)(*phen*), IIB₁₀H₁₀]: DMF:H₂O

 $CO_3)(bipy)_4][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF\cdot H_2O$ (7) (а) и $[Cu^{II}_2(\mu_2-CO_3)(phen)_4][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_2O$ (11) (б) при T = 295 K (1- эксперимент, 2- теория)

Среди синтезированных соединений обращает на себя внимание комплекс состава: [Cu₂(µ₂-CO₃)(*phen*)₄][B₁₂H₁₂]·DMF (**11**) с *анти-анти*-координацией (µ-CO₃) группы. В димере между атомами Cu(II) (Cu...Cu - 5.107 Å) наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия.

Следует отметить, ЧТО ранее в [27] были выполнены магнитные исследования биядерных комплексов $[Cu_2(\mu_2 - CO_3)(phen)_4][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF$ И $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phen)_{4}][B_{10}H_{10}]\cdot 2.5DMSO\cdot 2H_{2}O;$ приводятся ЭПР спектры И температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне температур

от 300 до 2К. Основное различие в строении комплексов проявляется в способе координации мостиковых CO₃-групп, а именно, в расположении связей Cu-O относительно концевой связи С-О во фрагменте Си-О-С-О-Си: анти-син- и антианти- (Рисунок 5 (а, б) соответственно (раздел 1.1.2.2)). Расстояния Си...Си в димерах с анти-син-конфигурацией (4.441 Å) существенно короче, чем в димерах с анти-анти-конфигурацией (5.288 Å). По данным ЭПР, атомы Cu(II) в комплексе $[Cu^{II}_{2}(\mu - CO_{3})(phen)_{4}][B_{10}H_{10}]$ $\cdot 2.5 DMSO \cdot 2H_2O$ с анти-анти-конфигурацией мостиковой CO₃ группы, проявляют себя как индивидуальные «мономерные» комплексы, не связанные какими-либо обменными взаимодействиями. Спектр $[Cu_2(\mu - CO_3)(phen)_4][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF$ ЭПР с анти-син-конфигурацией имеет признаки, присущие спектрам обменно-связанных димеров, включая «запрещенный» переход в «половинном» магнитном поле. Магнитный момент, рассчитанный на один атом меди, при понижении температуры от 300 до 2К снижается от 1.65 М.Б. до 1.36 М.Б, что свидетельствует о слабом магнитном взаимодействии атомов меди(II) в комплексе. На основании данных ЭПР и магнитной восприимчивости авторы заключают о наличии слабого магнитного взаимодействия атомов меди в комплексе $[Cu_2(\mu - CO_3)(phen)_4][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF.$

3.1.1.1.2. Комплексы с мостиковой (µ-ОН) группой

Природа азагетероциклического лиганда L оказывает существенное влияние на состав и строение конечных продуктов. Так, в случае *bpa*, взаимодействие по схеме 3 приводит к образованию смеси продуктов биядерного комплекса меди(II) с мостиковыми OH-группами состава $[Cu^{II}_2(bpa)_4(\mu_2-OH)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (1) (голубые) и моноядерного комплекса { $[Cu^{II}(bpa)_2][B_{12}H_{12}]$, (4) (темно-зеленые), продукты разделяли механически. Схема 3 Образование комплексов (1) и (4)



Образование биядерного комплекса формулы $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ отмечено и при взаимодействии $(C_{6}H_{5})_{4}PCu^{I}[B_{12}H_{12}]$ с предварительно полученным комплексом $[(Cu^{II}_{2}(\mu-CO_{3})_{2}(bpa)_{2}]\cdot H_{2}O$ в DMF.

Согласно данным РСА, биядерные комплексы общей формулы [Cu^{II}₂(µ₂- $OH_{2}(bpa)_{4}[B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF,$ синтезированные по различным методикам представляют собой две полиморфные модификации (Рисунок 25, 26). Анализ структур в базе данных Кембриджского университета [39] показал, что в $[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (1) впервые комплексе реализуется неискаженная плоско-квадратная геометрия (угол отклонения от плоскости 0 °) Cu. В комплексе $\{ [Cu^{II}_{2}(\mu_{2} - \mu_{2})^{II} \} \}$ координационного окружения атомов $OH_{2}(bpa)_{4}[B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF_{n}$ (3) происходит незначительное искажение плоской координации (угол отклонения от плоскости ~ 5 °) 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); Си-О 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 °.



Рисунок 25. Строение комплекса $[Cu^{II}_2(\mu_2-OH)_2(bpa)_4][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (1) (а), координационное окружение Cu(II) в комплексе (б)



Рисунок 26. Строение комплекса ${[Cu^{II}_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(bpa)_{4}][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF}_{n}$ (3) (а), координационное окружение Cu(II) в комплексе (б)

3.1.1.1.3. Моноядерные комплексы

Проведение реакций комплексообразования, исходя из хлорида меди(I) в DMF в присутствии L (L = *bipy*, *bpa*) привело к выделению комплексов Cu(II),

содержащих моноядерные комплексные катионы различного состава: $[Cu^{II}(bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (**10**) и $[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (**2**).



Схема 4. Получение комплексов (10) и (2)

Моноядерные комплексы идентифицировали методами элементного анализа, ИК и РСА.

Структура комплекса [Cu^{II}(*bipy*)₂Cl]₂[B₁₂H₁₂]·2DMF (**10**) состоит из двух $[Cu^{II}(bipy)_2Cl]^+$, $[B_{12}H_{12}]^{2}$ катионов аниона комплексных И двух координированных молекул DMF (Рисунок 27). Координационное окружение собой атомов меди представляет искаженную квадратную пирамиду, образованную атомами азота лиганда *bipy* и атомом Cl, находящемся в апикальной позиции. Расстояния Cu-N находятся в диапазоне 1.973(2)-2.104(1) Å, Cu-Cl 2.3032(6) Å.



Рисунок 27. Строение комплекса $[Cu^{II}(bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$ ·2DMF (10)

В комплексе $[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2) координационное окружение атома меди представляет собой квадратную бипирамиду, образованную четырьмя атомами азота двух молекул *bpa* и атомами кислорада молекул DMF. Расстояния Cu-N 2.003-2.016 Å, Cu-O 2.365 Å.



Рисунок 28. Строение комплекса $[Cu^{II}(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)

3.1.1.1.2. Комплексообразование в условиях ОВР - система Cu^I(Ag^I)/[B₁₂H₁₂]²⁻/L/solv

Среди исследованных взаимодействий особое внимание заслуживают реакции получения комплексов меди (II) в присутствии соединений серебра, например, [Ag₂[B₁₂H₁₂]], [CsAg[B₁₂H₁₂]] или [Ag(*bipy*)₂]NO₃. В реакционном растворе, содержащем одновременно два металла Cu(I) и Ag(I), наряду с

окислением Cu⁺ до Cu²⁺ в присутствии L наблюдается восстановление Ag⁺ \rightarrow Ag⁰. В результате окислительно-восстановительных превращений из реакционных растворов выделяются преимущественно полиядерные координационные соединения меди(II).

3.1.1.1.2.1. Трехъядерный комплекс с мостиковой (µ-CO₃) группой [Cu₃^{II}(µ₃-CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF

При взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и CuCl с *bipy* (*Cxema 5*) и $(C_6H_5)_4PCu^I[B_{12}H_{12}]$ с $[Ag(bipy)_2]NO_3$ (*Cxema 6*) в качестве основного продукта выделяется тример состава $[Cu_3^{II}(\mu_3-CO_3)(bipy)_6]$ $[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 4,5DMF$ (6), выход которого ~ 50%. Следует отметить, что в качестве вторых продуктов, с низким выходом, выделяются комплексы $[[Cu^{II}_2(\mu_2-CO_3)(bipy)_4][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 2DMF]_n$ (7) ((7) образуется также селективно при взаимодействии $(C_6H_5)_4PCu^I[B_{12}H_{12}]$ с *bipy* в DMF)) и моноядерный комплекс $[[Cu^{II}(bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]_n$ (8), соответственно.

Схема 5. Образование комплексов (6) и (7)





Строительными единицами кристалла [Cu^{II}(μ_3 -CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF (**6**) являются трехъядерные катионы [Cu₃(μ_3 -CO₃)(bipy)₆]⁴⁺ (Рисунок 29 (a)), анионы [B₁₂H₁₂]²⁻ и сольватные молекулы диметилформамида и воды. В комплексе наблюдается μ_3 - $\eta^1\eta^1\eta^1$ координация карбонатной группы, при которой каждый атом кислорода связан с атомом меди(II). Атомы Cu(1) и Cu(2) отклоняются от плоскости CO₃-группы в одну сторону на 0.293 и 0.111 Å, атом Cu(3) – в противоположную сторону на 0.105 Å. Катион имеет *син-анти*-конфигурацию по отношению ко всем связям C-O. Расстояния Cu-Cu в тримере - 4.663, 4.666 и 4.888 Å.

Пятикоординационное окружение атомов Cu(1), Cu(2) и Cu(3) в трехъядерном катионе состоит из четырех атомов N молекул *bipy* и атома кислорода мостиковой µ-CO₃ группы. Интервалы расстояний Cu-O равны 2.015(8)-2.119(9) Å; Cu(1)-N 2.009(1)-2.126(8), Cu(2)-N 1.969(8)-2.104(7), Cu(3)-N 1.991(7)-2.155(8) Å. По форме искаженные полиэдры атомов Cu(1) и Cu(3) ближе к тетрагональным пирамидам с атомами N(4) и N(12) соответственно в апикальных вершинах. Полиэдр атома Cu(2) аппроксимируется тригональной бипирамидой с атомами N(5) и N(8) в апикальных вершинах.





Рисунок 29. (а)- строение катионной части комплекса [Cu^{II}(µ₃-CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF (атомы углерода и водорода лигандов *bipy* не показаны); (б)- упаковка комплекса в кристалле (молекулы растворителя и воды не показаны)

В структуре комплексные катионы $[(Cu(bipy_2))_3CO_3]^{4+}$ упакованы в столбцы, разделенные толстой прослойкой из анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, молекул DMF и воды (Рисунок 29 (б)).

Согласно данным КБСД [38]- [39] исследованы кристаллические структуры трехъядерный соединений, включающих шести катион (Cat) состава $[(Cu_3(bipy)_6(\mu_3-CO_3)]^{4+}]$ $Cat(BF_4)_4$ ·EtOH·3H₂O [34], $Cat(ClO_4)_4 \cdot 0.5H_2O$ [35], Cat(ClO₄)₄·4EtOH·2H₂O [36], Cat(CF₃SO₃)·0.5H₂O [37], Cat(ClO₄)₄·MeOH·2H₂O [36] и Cat(PF₆)₄·H₂O [36]. В соединениях Cat(ClO₄)₄·MeOH·2H₂O и Cat(PF₆)₄·H₂O карбонатный лиганд связан с атомами Cu µ3-ŋ²ŋ²ŋ² и µ3-ŋ²ŋ¹ŋ¹ способами. В остальных соединениях, способ координации такой же, как и в полученом трехъядерном комплексе. В комплексных катионах всех известных соединений, $[Cu_3(\mu_3-CO_3)(bipy)_6][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 4,5DMF$ (6) в форма как И двух пятивершинников CuON₄ лучше аппроксимируется тетрагональной пирамидой, тригональной бипирамидой. В тетрагональных третьего пирамидах рассматриваемых соединений связи Cu-N_{апик} удлинены по сравнению со связями Cu-N_{осн}, а в тригональных бипирамидах обе связи Cu-N_{апик} короче связей Cu-N_{осн}.

3.1.1.1.2.1.1. ЭПР исследования комплекса [Cu₃(*bipy*)₆(µ₃-CO₃)][B₁₂H₁₂]₂·4,5DMF·2H₂O

Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллического образца $[Cu_3^{II}(\mu_3-CO_3)(bipy)_6][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 4,5DMF$ (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)

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

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 уравнению [81]:

$$\chi_{M} = \frac{N_{A}g^{2}\beta^{2}}{kT} \frac{1/2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{1}(1/2)}{kT}\right) + 1/2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{2}(1/2)}{kT}\right) + 5 \cdot \exp\left(-\frac{E(3/2)}{kT}\right)}{2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{1}(1/2)}{kT}\right) + 2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{2}(1/2)}{kT}\right) + 4 \cdot \exp\left(-\frac{E(3/2)}{kT}\right)}$$

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 Рисунок *30* приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости χ (см³/моль) комплекса [Cu₃^{II}(µ₃-CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF (**6**). При таком значении параметров СГ энергия спинового состояния E(3/2) лежит между энергиями $E_1(1/2)$ и $E_2(1/2)$ (Рисунок *31* (б)).



Рисунок 30. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ (см³/моль) комплекса [Cu₃^{II}(µ₃-CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF (**6**)



Рисунок 31. Геометрическая модель обмена в трехядерном комплексе $[Cu_3^{II}(\mu_3-CO_3)(bipy)_6][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O \cdot 4,5DMF$ (a); схема расположения энергий спиновых состояний трехядерного комплекса при наилучших параметрах СГ (1) (6)

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:

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

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

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

106

В настоящей работе компьютерная симуляция спектра ЭПР соединения проводилась с использованием метода Белфорда [82]. Параметры *D* и *E* и компоненты g-тензора приведены в таблице 29.

Таблица 29. Значения параметров D и E CГ(1) и компоненты g-тензора CГ (1) и (2) для [Cu₃^{II}(μ_3 -CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF (**6**)

Параметры	S _{спин}	С,%	<i>D</i> , см ⁻¹	<i>E</i> , см ⁻¹	g _x	<i>g</i> y	gz
(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 [Cu₃^{II}(μ_3 -CO₃)(*bipy*)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·4,5DMF (**6**) интересен тем, что в области ~1000 Гс имеется мало интенсивный переход в дополнение к обычному «запрещенному» переходу в половинном поле (Рисунок *32*). Формально это переход между состояниями |-3/2> \rightarrow |3/2> с Δ M = ±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*<< *hv*, примешивает к состоянию |3/2 > состояние |-1/2 >, а к состоянию |-3/2 > состояние |1/2 >, что делает возможным подобный переход [79], [83].



Рисунок 32. Спектр ЭПР поликристаллического [$Cu_3^{II}(\mu_3 - CO_3)(bipy)_6$][$B_{12}H_{12}$]₂·2H₂O·4,5DMF (6) при T = 293 К (1 – эксперимент, 2 – теория)



Рисунок 33. Диаграмма энергетических уровней и разрешенных (H ~ 3000 Гс), запрещенных (H ~ 1500 Гс) и "дважды запрещенного" (H ~ 1000 Гс) переходов для спина S = 3/2 в предположении D, E<< hv.
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 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 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 др [84]. Совокупность этих взаимодействий и особенности электронного строения кластерного аниона бора, вовлеченого в систему обменных процессов вероятно и приводит к необычному магнитному поведению синтезированного трехядерного комплекса.

Структура комплекса [[Cu(DMF)₄(*bipy*)][B₁₂H₁₂]]_n (8) состоит из катионов $[Cu(DMF)_4(bipv)]^{2+}$ анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Рисунок 34). Координационное И окружение атомов меди представляет собой тетрагональную бипирамиду, основание которой образовано двумя атомами кислорода молекул координированных DMF и двумя атомами азота лиганда bipy. Атомы кислорода двух молекул DMF находятся в апикальных вершинах. В структуре наблюдаются многочисленные взаимодействия ВН...СН, за счет чего происходит образование полимерной цепи. Расстояния Cu-N 1.9892(15)- 1.9992(15) Å, Cu-O находятся в интервале 1.9623(14)- 2.476 Å.



Рисунок 34. Строение комплекса [[Cu(DMF)₄(*bipy*)][B₁₂H₁₂]]_n (8)

Как оказалось, в системе $Cu^{I}(Ag^{I})/[B_{12}H_{12}]^{2}/L/solv.$ состав исходных реагентов и природа органического лиганда L существенно влияют на ход реакции комплексообразования. Так, для лиганда *phen* по схеме 7, включающей те же исходные реагенты, образуется только биядерный комплекс [Cu^{II}₂(μ_{2} -CO₃)(*phen*)₄][B₁₂H₁₂]·DMF·H₂O (**11**).

Схема 7. Образование комплекса (11)



(11)

Следует отметить, что комплекс (11) образуется селективно во всех рассмотренных взаимодействиях независимо от исходных реагентов и условий реакций.

3.1.1.1.2.2. Тетраядерный комплекс с мостиковой (µ-OH) группой [Cu^{II}₄((µ₃-OH)₂(µ₂-OH)₂(DMF)₂(*phen*)₄][B₁₂H₁₂]₂·0.16H₂O

Использование в качестве исходного реагента комплекса [CsAg [B₁₂H₁₂]] в сочетании с CuCl и *phen*, приводит к выделению в качестве основного продукта тетраядерного комплекса [Cu^{II}₄((μ_3 -OH)₂(μ_2 -OH)₂(DMF)₂(*phen*)₄][B₁₂H₁₂]₂·0.16H₂O (**12**) и второго продукта- моноядерного комплекса [Cu(*phen*)₂[B₁₂H₁₂] (**13**) (схема 8).

Схема 8. Образование комплексов (12) и (13)



Структура комплекса $[Cu^{II}_{4}((\mu_{3}-OH)_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(DMF)_{2}(phen)_{4}]$ [B₁₂H₁₂]₂·0.16H₂O (**12**) построена из центросимметричных биядерных комплексных катионов $[(Cu(phen))(\mu_{2}-OH)_{2}(Cu(phen)DMF)]^{2+}$ (Рисунок 35) и [B₁₂H₁₂]²⁻ анионов. Каждая палуба состоит из [Cu(phen)] и [Cu(phen)DMF]фрагментов, соединенных двумя OH-мостиками. Палубы связаны через O(1)Hгруппы, которые действуют как μ_{3} мостики. Расстояние Cu(1) ... Cu(2) 2,9402 (3) Å является самым коротким расстоянием Cu-Cu в ядре комплексного катиона. Расстояние Cu(1) ... Cu(1)' и Cu(1) ... Cu(2)' составляет 3,1609 (3) и 3,6374 (4) Å.

В базе данных [39] приведен ряд тетраядерных комплексов меди (II) с phen кислород-содержащими состава $[Cu(L)(OH)]_4^{4-}$: И лигандами $\{ [Cu(phen)(OH)]_4(H_2O)_2 \}]Cl_4 \cdot 4H_2O$ [85], $[Cu_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2 OH_2(phen)_4(H_2O)_2](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ [86]. $[Cu_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_2(OH_2)_2(phen)_4]($ С₆H₅COO)₂(OH)₂ · 5H₂O [87]. Во всех из них сложные катионы имеют центросимметричные структуры, близкие к структуре комплекса [Cu^{II}₄(µ- $OH_4(phen)_4(DMF)_2][B_{12}H_{12}]_2$ (12). Однако в известных структурах плоскости молекул phen, координирующиеся к двум атомам меди, почти параллельны (2,7°-5.2°), тогда как в структуре (12) этот угол составляет $25,0^{\circ}$.



Рисунок 35. Строение комплекса [Cu^{II}₄((µ₃-OH)₂(µ₂-OH)₂(DMF)₂(*phen*)₄][B₁₂H₁₂]₂·0.16H₂O (**12**)

Структура моноядерного комплекса { $[Cu^{II}(phen)_2][B_{12}H_{12}]_n$ (13) построена из комплексных катионов $[Cu(phen)_2]^{2+}$ и анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Атом меди координирует четыре атома азота двух молекул *phen* (Рисунок *36*). Длины связей Cu-N составляют 1,993 (6) и 2,000 (6) Å. Координационный полиэдр атома меди дополнен двумя атомами водорода ВН группы аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Слабые B(1)- H(1)...Cu взаимодействия (H...Cu, 2,85 Å, B...Cu, 3,765(7) Å, угол ВНСu, 131°) связывают катионы и анионы в цепи, идущими вдоль оси b.



Рисунок 36. Строение комплекса $\{[Cu^{II}(phen)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ (13)

В случае проведения реакций с *bpa* в системе $Cu^{I}(Ag^{I})/[B_{12}H_{12}]^{2}/L/solv$ влияние состава исходных реагентов на продукты реакции обнаружено не было. Так, взаимодействие [Ag₂[B₁₂H₁₂]] или [CsAg[B₁₂H₁₂]] с *bpa* в присутствии CuCl приводит к селективному выделению моноядерного комплекса [Cu(*bpa*)₂(DMF)₂][B₁₂H₁₂]·2DMF (**2**) (синтез соединения описан в разделе **2.3.1**).



Рисунок 55. Строение комплекса $[Cu(bpa)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (2)

При использовании в качестве исходных соединений соединения серебра и предварительно синтезированного комплекса меди(II) в реакции комплексообразования с *bipy* удалось селективно синтезировать биядерный комплекс Cu(II) с мостиковой ОН-группой, схема превращений приведена ниже (схема 9).

Схема 9. Получение комплекса

 $[Cu_2(\mu-OH)_2(bipy)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF(9)$



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

Структура комплекса $[Cu_2(\mu-OH)_2(bipy)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (9) построена из биядерных комплексных катионов $[(Cu_2(bipy)_2(OH)_2(DMF)_2]^{2+}$ (Рисунок 37 (а)) аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и молекул DMF. Комплексный катион состоит из [Cu(bipy)DMF] фрагментов, соединенных двумя мостиковыми OH-группами. Расстояние Cu ... Cu' составляет 2.9346(11) Å. При упаковке кристалла между лигандами соседних комплексных катионов наблюдаются π - π стейкинг взаимодействия (Рисунок 37 (б)), расстояние между центрами плоскостей составляет 3,606 Å.



Рисунок 37. Строение комплекса $[Cu_2(\mu-OH)_2(bipy)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (а) и π - π стейкинг взаимодействия (б) в кристаллической упаковке.

3.1.1.1.3. Комплексообразование в отсутствии ОВР - система Си^{II} /L/[B₁₂H₁₂]²⁻

Низкая восстановительная способность аниона [B12H12]²⁻ не исключает соединений солей возможности получения искомых на основе ИЛИ полученных комплексов Cu(II) c азагетероциклическими предварительно лигандами L и хлорид-ионами в качестве противоионов. В основном этот процесс сводится к реакции обмена противоионами.

Так, при взаимодействии $[(C_4H_9)_3NH]_2[B_{12}H_{12}]$ с $[(Cu^{II}_2(\mu_2 - CO_3)(phen)_4]Cl_2 \cdot DMF \cdot H_2O$ выделяется биядерный комплекс $[Cu^{II}_2(\mu_2 - CO_3)(phen)_4][B_{12}H_{12}] \cdot DMF \cdot H_2O$ (11), (описан в разделе 3.1.1.1.1)

Схема 10. Получение комплекса (11)



Более сложные превращения были отмечены при взаимодействии $[(C_6H_5)_4P]_2[B_{12}H_{12}]$ с $[(Cu^{II}_2(\mu_2-CO_3)_2(bpa)_2]Cl_2\cdot H_2O$ в DMF. В результате из реакционного раствора был выделен биядерный комплекс состава { $[Cu_2(\mu_2-OH)_2(bpa)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ } (3).

Следует отметить, что природа исходных реагентов и растворителя влияет на состав образующихся соединений. Так, при взаимодействии $(C_6H_5)_4PCu[B_{12}H_{12}]$ с предварительно полученным комплексом $[(Cu_2(phen)_4(\mu-CO_3)]Cl_2\cdot DMF\cdot H_2O$ в смеси CH_3CN/CH_2I_2 образуется моноядерный комплекс Cu(II) состава $[Cu(phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_2I_2$ (17).

Схема 11. Получение комплекса (17)



Не смотря на присутствие в реакционном растворе ионов Cu(I) и Cu(II) окислительно-восстановительной реакции не протекает, фактически образование конечного продукта происходит за счет разрушения комплекса Cu(II) по мостиковой CO₃-группе с образованием фрагментов [Cu(*phen*)₂]²⁺, которые

выводятся из реакционного раствора крупным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, при этом присутствующие в реакционном растворе ионы Cl⁻ дополняют координационное окружение атома меди(II). Следует отметить, что отсутствие в реакционном растворе конкурентноспособных ионов Cl⁻ приводит к формированию комплекса состава [Cu(*phen*)₂][B₁₂H₁₂] (**13**), описанного в разделе **3.1.1.1.2**, в последнем анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, участвует в насыщении координационной сферы меди(II).

В структуре [Cu(*phen*)₂Cl]₂[B₁₂H₁₂]·2CH₂I₂ (**17**) анион [B₁₂H₁₂]²⁻ расположен в центре симметрии, а сложный катион [Cu(*phen*)₂Cl]⁺ и сольватированные молекулы CH₂I₂ расположены в общих положениях (Рисунок *38*). Атом меди координирует четыре атома азота двух молекул *phen* и один атом хлора. Длины связей Cu-N находятся в диапазоне 1,985(2) -2,133(2) Å, а Cu-Cl составляет 2,2598 (8) Å. Координационное окружение меди имеет промежуточную форму между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой. Лиганды *phen* лежат почти в перпендикулярных плоскостях (86,9°). Судя по данным в Кембриджской структурной базе данных [39], структура катиона [Cu(*phen*)₂Cl]⁺ является обычной для комплексов этого состава. Особенностью структуры комплекса (**17**) является наличие короткого контакта Cl(1) ... I(1) 3,3598 (9) Å, что, вероятно, может быть связано с взаимодействием молекулы растворителя.



Рисунок 38. Строение комплекса $[Cu(phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_2I_2$ (17).

3.1.1.1.3.1. ЭПР исследования комплекса [Cu(phen)₂Cl]₂[B₁₂H₁₂]·2CH₂I₂ (17)

Электронное строение моноядерного комплекса $[Cu(phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]$ ·2CH₂I₂ (**17**) (Рисунок *39*) изучено методом ЭПР при T = 295 К. Спектр соединения описывается ромбическим спиновым гамильтонианом (СГ) с зеемановским и сверхтонким взаимодействием:

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

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

$$F = \sum_{i} \left(Y_i^T - Y_i^E\right)^2 / N$$

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 СГ: $g_z = 2.207$; $g_x = 2.116$; $g_y = 2.082$; $a = 2.82 \times 10^{-3}$ см⁻¹; $b = 4.38 \times 10^{-3}$ см⁻¹; $c = 6.97 \times 10^{-3}$ см⁻¹.

Необычный для меди(II) вид спектра, а именно появление СТС в высокополевой части спектра, можно объяснить сильным тетраэдрическим искажением координационного полиэдра, что хорошо согласуется с данными РСА (Рисунок *38*).



Рисунок 39. Спектр ЭПР поликристаллического образца $[Cu_2(phen)_2Cl_2]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_2I_2$ (T = 295 K; 1-эксперимент, 2 – симуляция).

3.1.1.2. Координационные соединения Cu^{I}, Cu^{II} и Cu^{I} с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и phen

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

Схема 12 Образование комплекса { $[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2$ }[B₁₂H₁₂]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 меди(I). Образование смешанно катионного комплекса (14) наблюдается и в системе CH₃CN/CH₂I₂. В указанных условиях из реакционного фракционно была раствора выделена смесь продуктов: комплекс $\{[Cu^{II}(phen)_3][Cu^{I}(phen)_2]_2\}[B_{12}H_{12}]_2$ (14) и трис-хелатный комплекс меди(II) [Cu^{II}(*phen*)₃][B₁₂H₁₂]·0,45(CH₂I₂)·1,55CH₃CN (**15**), образующийся из маточного раствора на воздухе во времени (Схема 13)





Кристаллы гетеровалентного соединения (14) построены из катионов $[Cu(phen)_2]^+$ и $[Cu(phen)_3]^{2+}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионов (Рисунок 40). 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 азота лиганда *phen*. Координационное окружение Cu(2) представляет собой искаженный тетраэдр.



Рисунок 40. Строение комплекса {[Cu^{II}(*phen*)₃][Cu^I(*phen*)₂]₂}[B₁₂H₁₂]₂ (14).

 $[Cu^{II}(phen)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 0,45(CH_2I_2) \cdot 1,55CH_3CN$ Структура комплекса (15) катионов $[Cu(phen)_3]^{2+}$, анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ состоит ИЗ комплексных И неупорядоченных сольватных молекул CH₂I₂ и СН₃СN (Рисунок *41*). Координационные полиздры атомов меди состоят из шести атомов азота, которые образуют типичные искаженные октаэдры с двумя удлиненными связями. Длины

экваториальных связей Cu-N составляют 2,037(2) -2,075(6) Å; осевые связи - 2,325 (3) и 2,277 (3) Å. Катионы и анионы образуют свободную упаковку, благоприятную для внедрения разупорядоченных молекул растворителя.



Рисунок 41. Строение структурного фрагмента комплекса $[Cu^{II}(phen)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 0,45(CH_2I_2) \cdot 1,55CH_3CN$ (15).

Для минимизации окислительно-восстановительного процесса в системе Cu^I/L/[B₁₂H₁₂]²⁻ и стабилизации комплексов меди(I) в реакционную систему необходимо введение восстановителя. В качестве восстанавливающих агентов были выбраны редокс-активные реагенты, включающие растворитель (CH₂I₂) и лиганд (Ph₃P). Ранее при получении анионных комплексов меди(I) состава $[(Cat)Cu[B_{12}H_{12}]]$ (система $Cu^{II}/[B_{12}H_{12}]^{2}/H_2O)$, в качестве восстановителя использовали водорастворимые соединения, такие как Na₂SO₃ или SO₂ [88]. минимизировать окислительно-восстановительный процесс в Существенно системе Cu/(phen)/[B₁₂H₁₂]²⁻/CH₃CN/CH₂I₂ удалось введением в реакционный раствор избытка трифенилфосфина в бензоле и снижением температуры реакции (5-8°C). был В результате выделен катионный комплекс меди(I) [Cu^I(*phen*)₂]₂[B₁₂H₁₂]·С₆H₆ (**16**) (Схема 14).

Схема 14. Получение комплекса (16)



Кристаллическая структура комплекса $[Cu^{I}(phen)_{2}]_{2}[B_{12}H_{12}] \cdot C_{6}H_{6}$ (16) построена из комплексных катионов $[Cu(phen)_{2}]^{+}$, анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и молекул (Рисунок 42 (а)). Координационный полиэдр атома меди (I) в (16) аналогичен полиэдру комплекса { $[Cu^{II}(phen)_{3}][Cu^{I}(phen)_{2}]_{2}$ } $[B_{12}H_{12}]_{2}$ (14), а именно четыре атома азота 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) сплющен. Двугранный угол между двумя симмметрично связанными фрагментами N(1) Cu(1) N(2) составляет 57,0 °. В катионе (16) плоскости молекул *phen* пересекаются под углом 51,2 °. При кристаллической упаковке комплексные катионы упаковываются в слои, межслоевые пустоты которых заполняют анионы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и молекулы бензола (Рисунок 42 (б)).



Рисунок 42. (а) - строение комплекса $[Cu^{I}(phen)_{2}]_{2}[B_{12}H_{12}] \cdot C_{6}H_{6}$ (16); (б)упаковка комплекса в кристалле (молекулы бензола не показаны).

Следует отметить, что при формировании координационного окружения ионов меди(I) мягкое основание – (Ph₃P) оказалось не конкурентоспособным бидентатному *phen*, как, в прочем, и анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, который в соединении выполняет роль противоиона.

Следует отметить, что в отсутствии конкурентноспособных лигандов L синтезирован и охарактеризован биядерный комплекс меди(I) с Ph₃P и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, последний выполняет роль мостикового лиганда в комплексе $[Cu^{I}_{2}(Ph_{3}P)_{4}[\mu-B_{12}H_{12}]$ [89]. Комплекс аналогичного состава известен и для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ - $[Cu^{I}_{2}(Ph_{3}P)_{4}[\mu-B_{10}H_{10}]]$ [90]. В свою очередь, для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в зависимости от условий реакции выделены и охарактеризованы как биядерный комплекс меди(I) с *phen* - $[Cu^{I}_{2}(phen)_{2}[\mu-B_{10}H_{10}]]$, так и внешнесферный моноядерный [Cu^I(*phen*)_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}] [13], этот факт характеризует *phen* в ряду мягких оснований высококонкурентоспособным лигандом.

Ниже приведена полная схема получения координационных соединений меди в различных степенях окисления с *phen* в присутствии аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ (Схема 15).

На основании литературных и экспериментально полученных данных, для кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) можно сделать следующее заключение; в присутствии *клозо*-декаборатного аниона, проявляющего высокую восстановительную способность получение гетеровалентных комплексов меди (I, II) и комплексов меди(II) с L, исходя из комплексов меди (I) сводится к инициированию процесса окисления меди(I). В случае аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ для получения гетеровалентных комплексов и комплексов меди(I) необходимо в системе $Cu^1/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$ /solv подавление процесса окисления $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ введение дополнительных восстановителей. Для реализации этих задач требуются принципиально разные подходы: для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ кардинальное изменение физико-химических параметров реакции, таких как температура и атмосфера процесса; в случае аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ введение в реакционные растворы редоксактивных исходных компонентов.

Схема 15. Варианты стабилизации комплексов меди в различных степенях окисления в присутствии азагетероциклических лигандов L и кластерных анионов бора [B_nH_n]²⁻ (n= 10, 12)

Анион [В₁₀Н₁₀]²⁻



3.1.2. Идентификация координационных соединений Cu^{II}, Cu^I,Cu^{II} и Cu^I с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ и лигандами L методом ИК-спектроскопии

Метод ИК спектроскопии является весьма информативным для исследования состава и строения соединений, особенно в области валентных колебаний *клозо*-додекаборатного аниона в интервале 2500-2100 см⁻¹. В соответствии с симметрией аниона $[B_{12}H_{12}]^2$ в ИК спектре должна проявляться одна интенсивная полоса поглощения валентных колебаний v(BH) около 2480-2440 см⁻¹ в зависимости от катиона.

При формировании координационного соединения с внешнесферным расположением аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в спектре присутствует интенсивная полоса валентных колебаний ВН-групп, v(BH) около 2460 см⁻¹. Вид спектра в области валентных колебаний ВН-связей подобен спектру солей с катионами щелочных металлов.

При координации аниона к атому металла по В-Н-связи с образованием 3ц2э связей в спектре появляется, как правило, уширенная дополнительная полоса поглощения средней интенсивности, относящаяся к валентным колебаниям ВН-групп, связанных с атомом металла, v(BH)_{мнв} в интервале 2350-2100 см⁻¹.

При наличии невалентных контактов аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ с окружающими электроположительными атомами наблюдается мультиплетное расщепление полосы валентных колебаний ВН-групп, v(BH) на бесколько компонентов.

Наличию в составе комплексов мостиковой карбонатной группы соответствует интенсивная уширенная полоса валентных колебаний v(C=O) около ~1400 см⁻¹.

В комплексах с мостиковыми гидроксо-группами в спектре наблюдается узкая полоса средней интенсивности валентных колебаний v(OH) с максимумом при 3370 см⁻¹.

При координации молекул азагетероциклических лигандов L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*) в спектрах наблюдается повышение значений колебательных частот v(CN), v(CC) и сильное перераспределение интенсивностей полос колебаний

гетероциклов в интервале 1600–700 см⁻¹ по сравнению с таковыми в спектрах исходных лигандов L.

Наличию сольватных молекул растворителей (CH₃CN, DMF, H₂O) соответствует появление в спектрах полос валентных колебаний v(C=N), v(C=O) и v(OH) при 2251, 1680 и 3400, 3550 см⁻¹ соответственно.

3.2. Координационные соединения серебра(I) с додекагидро-*клозо*додекаборатным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = bipy, phen, bpa)

Полидентатная природа додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона в полной мере проявила себя в реакциях комплексообразования серебра в присутствии азагетероциклических лигандов L. В ходе исследования были получены соединения, в которых анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ участвует в кординации к атомам серебра с привлечением вершин, ребер или граней полиэдра отдельно или в комбинации, формируя как полимерные цепи, так и дискретные соединения. Условия получения и строение соединений приводится ниже.

3.2.1. Координационные соединения серебра(I) с лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*)

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

Из реакционных растворов, содержащих Ag(NO₃)₂ и L при соотношении компонентов 1:2 были выделены комплексы серебра(I) различного состава и строения (таблица 30), последние охарактеризованы физико-химическими методами анализа (методика синтеза описана в главе 2.2; данные элементного анализа находятся в таблице 20, глава 2.6).

Таблица 30. Схемы получения и методы идентификации комплексов Ag(I) с азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*).

среда	реагенты	продукты	Проведенные исо	следования
CH ₃ CN	AgNO _{3(tb)} + 2 L	${[Ag(bipy)_2]NO_3}_n(\mathbf{a})$	ИК,	элементный
			анализ, КР, РСА	
		${[Ag(\mu-NO_3)(bpa)_4]}_n$ (b)	ИК,	элементный
			анализ, РСА	
		$[Ag(phen)_2]NO_3 (c)$	ИК,	элементный
			анализ, КР, РСА,	ΡΦΑ

На Рисунок 43 для комплексов (а)-(с) приводятся ИК спектры в области валентных колебаний связей NO, v(NO), анионов NO₃.

В ИК спектрах комплексов (**a**) и (**c**) в области валентных колебаний v(N=O) нитрато-группы присутствует интенсивная уширенная полоса около 1380 см⁻¹, отражающая внешнесферное положение NO₃ – группы в комплексах. В ИК спектре комплекса (**b**) наличие двух интенсивных полос в данной области, v_{as} (N=O) при 1470 см⁻¹ и v_{s} (N=O) при 1330 см⁻¹, свидетельствует о бидентатной координации нитрато-групп к атомам серебра(I).

О координации молекул азагетероциклических лигандов L к атому металла свидетельствует перераспределение интенсивностей полос колебаний гетероцикла в интервале 1600-700 см⁻¹ с одновременным повышением колебательных частот v(CC) и v(CN), $\Delta v \sim 25$ см⁻¹. В КР спектре комплекса (**a**) (Рисунок 43 (б)) наблюдается узкая интенсивная полоса валентных колебаний связи металл-металл, v(Ag-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.



Рисунок 43. ИК спектры комплексов (а)-(с) в области валентных колебаний v(NO), см⁻¹ (а); вид КР спектра комплекса (а) в области валентных колебаний v(Ag-Ag), см⁻¹ (б)

Пригодные PCA для монокристаллы (a)-(c)были получены перекристаллизацией из DMF. По данным PCA, параметры ячейки монокристалла (b), соответствуют параметрам соединения $\{[AgNO_3(bpa)_4]\}_n$, полученного взаимодействием AgNO₃ с четырехкратным избытком bpa в метаноле [76]. Следует отметить, что определение строения комплекса (b) нами и авторами [76] проходило независимо и одновременно и на момент опубликования наших данных структура (b) в базе данных [39] 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 в [76].

Строение комплекса $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ (**a**) определено впервые. В комплексах $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ (**a**), $[Ag(phen)_2]NO_3$ (**c**) и $\{[AgNO_3(bpa)_4]\}_n$ (**b**) молекулы азагетероциклического лиганда проявляют бидентатноциклическую и монодентатную координацию к атомам серебра соответственно (Рисунок 44). В комплексах $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ (**a**) и $[Ag(phen)_2]NO_3$ (**c**) молекулы NO₃-групп располагаются во внешней сфере комплекса, для $\{[AgNO_3(bpa)_4]\}_n$ (**b**) – выступают в роли мостикового лиганда. В комплексе $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ (**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 PCA для (**a**) – (**c**) находятся в хорошем соответствии с данными ИК и КР спектроскопии.





Рисунок 44. Строение комплексов: (1) - $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$ (**a**); (2) - $\{[Ag(\mu - NO_3)(bpa)_4]\}_n$ (**b**), (3)- $[Ag(phen)_2]NO_3$ (**c**).

Следует отметить, что для комплекса (с), согласно данным элементного анализа, брутто формула совпадает с соединением $\{[AgNO_3(phen)_2]\}_n$, описанным в [91]. Однако данные РФА комплекса, описанного в [91] разнятся, с данными РФА комплекса $[Ag(phen)_2]NO_3$ (с) (Рисунок 45).



Рисунок 45. Данные РФА комплекса [Ag(*phen*)₂]NO₃ (а)- литературные данные, (б)- эксперементальные данные

Исходя из полученных результатов очевидно, что природа азагетероциклических лигандов L влияет на состав и строение конечных продуктов. Следует ожидать, что определенные закономерности могут иметь место и в комплексах с *клозо*-додекаборатным анионом.

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

3.2.2.1. Условия образования и строение полимерных комплексов

Реакции комплексообразования серебра(I) с азагетероциклическими лигандами L в присутствии *клозо*-додекаборатного аниона проводили по методикам, представленным в таблице 31.

Таблица 31. Схемы получения комлексов серебра(I)

Растворитель	Реагенты	Продукты
СН ₃ СМ или	$Cat[Ag[B_{12}H_{12}]] +$	$[Ag_{2}[\mu - B_{12}H_{12}](bipy)_{2}]_{n} \cdot 2CH_{3}CN$ (20)
CH ₃ CN/DMF	1(2) L	$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}]_{n}$ (18)
	$Cat=Cs^+, K^+$	$[Ag_{2}[\mu - B_{12}H_{12}](phen)_{2}]_{n}$ ·DMF (19)
CH ₃ CN/DMF	$Ag_2[B_{12}H_{12}] + 1(2) L$	(20)
		(18)
		(19)
CH ₃ CN/DMF	$((C_4H_9)_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$	$[Ag_{4}[\mu-B_{12}H_{12}]_{2}(bipy)_{4}] (21)$
	+ 1(2) $[Ag(L)_n]NO_3$	(18)
		(19)
DMF/CH ₃ CN/	$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + 2$	$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_{2}(Ph_{3}P)_{2}] \cdot 0.5CH_{3}CN (22)$
C ₆ H ₆	$L + 2 Ph_3P$	$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}(Ph_{3}P)_{2}] (23)$
		$[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_{2}(Ph_{3}P)_{2}] (24)$
DMF	$Ag_2[B_{12}H_{12}] + 1(2) L$	${[Ag_{2}[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_{2}]\cdot 2DMF}$ (25)

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

Схема 16. Предполагаемая схема образования моно- и биядерных комплексов серебра(I)

$$(2)CatAg[B_{12}H_{12}] + (2)L \longrightarrow (Cat = Cs^{+}, (C_{4}H_{9})_{3}NH^{+}, (CH_{2}NaphPh_{3}P)^{+}) \longrightarrow (2CatAg(L)[B_{12}H_{12}] + (Cat)_{2}[B_{12}H_{12}] + (Cat)_{2}[B_{12}H_{12}]$$

Однако ни увеличение размера катиона (Cat = Cs^+ , $(C_4H_9)_3NH^+$, $(CH_2NaphPh_3P)^+$), ни увеличение соотношения металл- лиганд 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 [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](L)₂]_n.

Схема 17. Схема получения комплексов серебра(I) полимерного строения.



Полученные в ходе исследования комплексы [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*bpa*)₂]_n (**18**), [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*phen*)₂]_n·DMF (**19**), [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*bipy*)₂]_n·2CH₃CN (**20**) были идентифицированы на основании данных элементного анализа, ИКспектроскопии; методом РСА установлено строение монокристаллов (**18**)-(**20**), выделенных непосредственно из реакционных растворов.

Информативность метода ИК спектроскопии позволяет на первом этапе исследования идентифицировать образование комплексов [Ag₂(L)₂[B₁₂H₁₂]]_n·solv с координированным *клозо*-додекаборатным анионом. В ИК-спектрах (**19**) и (**20**) наблюдается интенсивная расщепленная полоса валентных колебаний

"свободных" ВН-групп, v(ВН), с максимумами при 2510 и 2506, 2489 см⁻¹. Повышенное положение частоты валентных колебаний "свободных" ВН-групп отражает поляризующее влияние атома Ag(I) на делокализованную электронную плотность координированного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$. Низкочастотные уширенные полосы средней интенсивности, v(ВН)_{МНВ} около 2395 (**20**) и 2388, 2161 см⁻¹ (**19**) соответствуют наличию в комплексах координированного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$ с образованием $3\mu^{23}$ связей (AgHB). О координации молекул лигандов L в комплексах свидетельствует повышение значений колебательных частот и сильное перераспределение интенсивностей полос колебаний гетероциклов в интервале 1600-700 см⁻¹ по сравнению с таковыми в ИК-спектрах исходных лигандов. Полосы поглощения сольватированных молекул CH₃CN, v(C=N) (**20**) и DMF, v(C=O) (**19**) проявляются при 2251 и 1680 см⁻¹ соответственно.



Рисунок 46. ИК-спектры комплексов (18)-(20) в области поглащения v(BH)

Кристаллы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n$ ·DMF (19), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n$ ·2CH₃CN (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 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Рисунок 47). Связи атома Ag(1) с двумя BH-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 серебра(1) имеет неправильную форму, его КЧ равно 4+2. Анион координируется к четырем атомам Ag(1) симметрически эквивалентными ребрами 1-2, 3-4, 9-12 и 10-11. Комплексы [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*bipy*)₂]_n·2CH₃CN (**20**) объединены в ленты, вытянутые в направлении оси *с*. Двугранный угол между плоскостями соседних молекул *bipy* в ленте составляет 54.5°. Сольватные молекулы ацетонитрила расположены между молекулами *bipy*.



Рисунок 47. Строение цепочки в структуре $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2CH_3CN$ (20).

В структуре комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n$ ·DMF (**19**) формируются подобные ленты. В координационное окружение двух независимых атомов серебра входят по два атома N молекулы *phen* и BH-группы двух соседних анионов $[B_{12}H_{12}]^2$ · Атом Ag(1) связан с группами B(1)H(1) и B(12)^aH(12)^a, Ag(2) с группой B(7)H(7) одного аниона и ребром B(5)^bH(5)^b –B(6)^bH(6)^b другого. KЧ атома Ag(1) равно четырем, координационный полиэдр – искаженный тетраэдр. Связи атома Ag(2) с координированными BH-группами различны - Ag(2)-B(7) 2.637(3), Ag(2)-H(7) 1.90; Ag(2)-B(5)^b 2.892(4), Ag(2)-H(5)^b 2.32Å; Ag(2)-B(6)^b 2.938(4), Ag(2)-H(6)^b 2.40Å; KЧ атома серебра равно 3+2 и его координационный полиэдр имеет неправильную форму. В кристаллах (19) и (20) анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ связан с четырьмя атомами серебра, однако только пять из его двенадцати ВНгрупп участвуют в координации к металлу. В (19) молекулы *phen* соседних лент связаны стекинг-взаимодействими с межплоскостными расстояниями ~3.5 Å в диагональные слои (Рисунок 49 (в)), сольватные молекулы DMF расположены в каналах между слоями молекул *phen* и колонками анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Молекулы *phen* образуют водородные связи с DMF и участвуют в протон-гидридных взаимодействиях с анионами $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Н...Н 2.30-2.46 Å).

Структура комплекса (**18**) построена из центросимметричных биядерных комплексов [(*bpa*)Ag[μ -B₁₂H₁₂]Ag(*bpa*)], связанных в цепи вдоль оси а. (Рисунок 48) Атом Ag(1) координирует атомы азота N(1) и N(2) хелатирующего лиганда *bpa*, группу B(1)-H(1) *клозо*-додекаборатного аниона и атом H(4) соседнего аниона. Расстояния Ag(1)-N равны 2.288(3) и 2.320(3) Å. Атом серебра связан с B(1)-H(1) группой связью 3ц2э (Ag(1)–B(1), 2.544(4) Å; Ag(1)–H(1), 1.87 Å; угол Ag(1)–H(1)–B(1), 114°). Между соседними комплексами наблюдаются явно слабые взаимодействия Ag(1)–H(4) = 2.14 Å, угол Ag(1)–H(4)–B(4) равен 143°, и расстояние Ag(1)...B(4), равное 3.108(4) Å слишком большое, чтобы являться связью. В кристалле молекулы *bpa* упакованы пластами с межплоскостным расстоянием 3.50 Å. Складывающие взаимодействия соединяют комплекс в диагональные слои. Протон H(3)N аминогруппы образует контакт 2.11 Å с атомом H(3) боргидридного аниона.



Рисунок 48. Строение цепочки в структуре $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18).

Синтезированные в работе координационные полимеры общей формулы $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](L)_2]_n$ (L = bipy, bpa и phen) являются первыми примерами 1D полимеров серебра основе полидентатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2}$ на И азагетероциклических лигандов L. Специфика строения и свойства аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ способствует формированию различных структурных типов упаковки координационных соединений, получаемых что наглядно демонстрируют приведенные ниже виды упаковок комплексов $[Ag_2[\mu - B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18), $[Ag_2[\mu - B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ В₁₂H₁₂](*phen*)₂]_n·DMF (**19**), [Ag₂[µ-В₁₂H₁₂](*bipy*)₂]_n·2CH₃CN (**20**) (Рисунок 49).



Рисунок 49. Вид упаковки комплексов $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2CH_3CN$ (20) (a), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18) (б) и $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n \cdot DMF$ (19) (в) в кристалле.

3.2.3. 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.

3.2.3.1. Влияние растворителя

При взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ и *bpa* в DMF (вместо CH₃CN) независимо от соотношения компонентов селективно образуется биядерный комплекс состава $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]$ ·2DMF (**25**).

В ИК спектре $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2] \cdot 2DMF$ (25) наблюдается интенсивная полоса колебаний "свободных" ВН-групп, v(BH) около 2500 см⁻¹ и две уширенные полосы средней интенсивности около 2430 и 2110 см⁻¹, что отражает наличие более длинных и более коротких контактов аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с атомами серебра(I). Наличию в составе комплекса ассоциированных молекул DMF соответствует интенсивная полоса v(CO) колебаний при 1659 см⁻¹. Пониженное значение v(CO), $\Delta v \sim 30$ см⁻¹, указывает на контакты DMF по типу H-связей.



Рисунок 50. ИК-спектр комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]$ ·2DMF (25)

PCA Метом определено строение биядерного комплекса (25),монокристаллы, которого выделены из реакционного раствора. Кристаллы построены из биядерных $[(bpa)Ag[\mu-B_{12}H_{12}]Ag(bpa)]$ комплексов и молекул DMF (Рисунок 51). Атом Ag(1) имеет тригональную координацию, образованную двумя атомами азота N(1) хелатирующего bpa-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) °). Кроме того, Ag(1) имеет удлиненные контакты с двумя группами B(2)-H(2) (Ag(1)...B(2), 2,7954 (18) Å, Ag(2)...H(2), 2,60 (2) Å, угол Ag(2)-H(2)-B(2), 86,9(13)°). Две молекулы DMF координированы к N-H...O, водородными связями что способствует комплексу разрыву потенциальной полимерной цепи.



Рисунок 51. Строение биядерного комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2] \cdot 2DMF$ (25)

3.2.3.2. Комплексообразование в присутствии трифенилфосфина

Процесс комплексообразования серебра(I) с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻, лигандами L в присутствии объемных молекул Ph₃P протекает по схеме, приведенной ниже.

Схема 18. Образование смешаннолигандных биядерных комплексов общей формулы [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](L)₂(Ph₃P)₂] ·nsolv



При взаимодействии Cs[Ag[B₁₂H₁₂]] с конкурентоспособными органическими лигандами Ph₃P и L в смеси DMF/CH₃CN/C₆H₆ селективно были выделены биядерные смешаннолигандные комплексы общей формулы [Ag₂(Ph₃P)₂(L)₂(µ-B₁₂H₁₂)] ·nsolv.

В ИК-спектрах 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) присутствует расщепленная полоса валентных колебаний «свободных» ВН-связей, v(BH), с максимумами при 2498, 2476, 2450 (для (22)), при 2486 (для (23)) и 2519, 2477 см⁻¹ (для (24)). В спектрах также наблюдаются полосы колебаний ВН-групп, участвующих в образовании трехцентровых контактов с атомами серебра(I), v(BH)_{MHB} при 2355 (22), 2384 и 2158 (23) и 2320, 2116 см⁻¹ (24). Наличие в спектрах комплексов (23) и (24) двух полос v(BH)_{MHB} свидетельствует о наличии более коротких и более длинных контактов аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с атомами серебра(I). Наличию в составе комплексов координированных молекул органических лигандов соответствует полный полный набор полос колебаний фенильных и гетероциклов циклов в интервале 1600 – 600 см⁻¹. Для (23) в ИК-спектре наблюдаются валентные колебания NH-связей, v(NH) при 3376, 3210, 3145 см⁻¹, характерные для *bpa*.

PCA Методом определено строение $[Ag_2]\mu$ комплексов $B_{12}H_{12}](bipy)_2(Ph_3P)_2] \cdot 0.5CH_3CN$ (22), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2(Ph_3P)_2]$ (23), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2(Ph_3P)_2]$ (23), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2(Ph_3P)_2]$ $B_{12}H_{12}](phen)_2(Ph_3P)_2]$ (24). Кристалл комплекса (23)построен ИЗ центросимметричных биядерных $[(bpa)(PPh_3)Ag[\mu$ комплексов В₁₂Н₁₂]Аg(bpa)(PPh₃)] (Рисунок 52 (б)). Атомы N(1) и N(2) молекулы bpa и атом
Р(1) молекулы PPh₃ 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). Тригональная координация Ag(1) дополняется двумя группами B(1)-H(1) и B(2)-H(2) аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, (Ag(1)...B(1), 2,831 (3), Ag(1)...H(1), 2,32 (3) Å, угол Ag(1)-H(1)-B(1), 104 (2) °; Ag(1)...B(2), 2,886 (3); Ag(1)...H(2), 2,43 (3) Å, угол Ag(1)-H(2)-B(2), 103,0 (19) °).

Комплексы с *bipy* и *phen* изоструктурны комплексу [Ag₂(Ph₃P)₂(*bpa*)₂[B₁₂H₁₂]]. Наиболее важные кристаллографические параметры комплексов (**22**) и (**24**) приведены ниже: Ag(1)-B(1) 2,843(3) Å, Ag(1)-H(1) 2,0484 Å, угол Ag(1)-H(1)-B(1) 126,4°, Ag(2)-B(12) 3,1536 Å, Ag(2)-H(12) 2,1536 Å, угол Ag(2)-H(12)-B(12) 149,9° (для (**22**)) и Ag(1)-B 2,735(1)-2,848(2) Å, Ag(1)-H(2), 16(2)-2,35(2) Å, Ag(1)-H(1)-B(1) 109(2) °, Ag(1)-H(2)-B(2) 105(1) ° (для (**24**)).



Рисунок 52. Строение биядерных комплексов [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*bipy*)₂(Ph₃P)₂]·0.5CH₃CN (**22**) (a), [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*bpa*)₂(Ph₃P)₂] (**23**) (б), [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*phen*)₂(Ph₃P)₂] (**24**) (в).

3.2.3.2. Влияние природы исходных реагентов

При взаимодействии додекабората трибутиламмония с предварительно полученным комплексом { $[Ag(bipy)_2]NO_3$ }_n в системе CH₃CN/DMF независимо от соотношения компонентов из реакционного раствора селективно был выделен тетраядерный комплекс [Ag₄[µ-B₁₂H₁₂]₂(*bipy*)₄] (**21**).

Схема 19. Схема получения тетраядерного комплекса $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (21)



Следует отметить, что проведение аналогичной реакции в присутствии исходных комплексов $\{[AgNO_3(bpa)_4]\}_n$ или $[Ag(phen)_2]NO_3$ привело к образованию полимерных комплексов $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18) и $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n$ (DMF (19) соответственно.

В ИК спектре комплекса тетраядерного комплекса (**21**) в области валентных колебаний связей бор-водород проявляется интенсивная полоса v(BH) "свободных" ВН-групп при 2491 см⁻¹ и полоса средней интенсивности v(BH)_{MBH} около 2110 см⁻¹.

Координация молекул *bipy* к атомам Ag(I) отражается перераспределением интенсивностей полос колебаний гетероциклов в интервале 1600-700 см⁻¹. Наличие контактов Ag-Ag в комплексе (21) подтверждается данными КР спектров. В спектрах комплексов (21) и исходного комплекса {[Ag(*bipy*)₂]NO₃}_n в области колебаний связей металл-металл проявляется полоса поглощения при 237 и 232 см⁻¹, соответственно, которую можно отнести к валентным колебаниям

v(Ag-Ag). В пользу приведенного отнесения данной полосы свидетельствует также отсутствие в данном интервале спектра полос поглощения в димерных комплексах серебра.



Рисунок 53. Вид КР и ИК спектров в области валентных колебаний v(Ag-Ag) ((a)- $\{[Ag(bipy)_2]NO_3\}_n$, (21) - $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$) (a) и валентных колебаний v(BH) комплекса $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (21) (б), см⁻¹.

Структура комплекса $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (21) построена из двух центросимметричных биядерных комплексов $[(bipy)Ag[\mu-B_{12}H_{12}]Ag(bipy)],$ связанных между собой связью Ag-Ag (Рисунок 54). Атом Ag(1) координирует атомы азота N(1) и N(2) хелатирующего лиганда bipy и группу B(1)-H(1) клозододекаборатного аниона. Расстояния Ag(1)-N равны 2.268(8) и 2.314(9) Å. Атом серебра связан с B(1)-H(1) группой связью 3с2е (Ag(1)-B(1), 2.396 Å; Ag(1)-H(1), 1.716 Å; угол Ag(1)–H(1)–B(1), 114,8°). Атом Ag(2) координирует атомы азота N(3) и N(4) хелатирующего лиганда bipy и группы B(5)-H(5) и B(10)-H(10) клозододекаборатного аниона. Расстояния Ag(2)-N равны 2.258(9) и 2.288(9) Å. Ag(2)-B(5), 2.398 Å; Ag(2)–H(5), 1.817 Å; угол Ag(2)–H(5)–B(5), 108°, Ag(2)–B(10), 2.619 Å; Ag(2)–H(10), 2.288 Å; угол Ag(2)–H(5)–B(5), 24.7°. Расстояние Ag-Ag 3.274 Å. В комплексе между противоположными молекулами bipy наблюдаются стекинг-Å. взаимодействия с межплоскостными расстояниями ~3.5 Стекингвзаимодействия между соседними комплексами с межплоскостным расстоянием ~3,76 Å образуют диагональную упаковку слоев в кристалле.



Рисунок 54. Строение тетраядерного комплекса [Ag₄(*bipy*)₄[B₁₂H₁₂]₂] (21)



Рисунок 55. Упаковка комплекса [Ag₄(*bipy*)₄[B₁₂H₁₂]₂] (**21**) в кристалле (а)проекция вид сверху, (б)- боковая проекция

3.2.3.2.1. Возможные пути образования комплексов серебра(I) полимерного и дискретного строения

В ходе исследования было обнаружено, что природа растворителя оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования.

Исходя из того, что комплекс $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18) был получен с использованием исходных комплексов полимерного строения $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$, К $[Ag[B_{12}H_{12}]]$ или $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$, то можно предположить, что диссоциация исходных полимерных комплексов протекает неполно с образованием фрагментов Ag-B(12)-Ag различной длины, в которых сохраняется координация аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ к атомам серебра. В случае *bipy* и *phen* ход реакции аналогичен.

Схема 20. Возможные пути образования комплексов серебра(I) полимерного строение с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ и лигандами L



В ходе реакции комплексообразования между исходным комплексом $\{[Ag(\mu-NO_3)(bpa)_4]\}_n$ с солью *клозо*-додекабората, приводящей так же к образованию комплекса полимерного строения, процесс комплексообразования протекает с изменением дентантности лиганда *bpa* и, возможно, с образованием комплексов $[Ag(bpa)(DMF)_2]^+$.

Схема 21. Возможный путь образования комплекса [Ag₂[µ-B₁₂H₁₂](*bpa*)₂]_n (18) из {[Ag(µ-NO₃)(*bpa*)₄]}_n



При использовании в качестве стартового реагента $[Ag(phen)_2]NO_3$ в реакции комплексообразования с солью *клозо*-додекабората, возможно, аналогично образуются в растворе комплексы $[Ag(phen)(DMF)_2]^+$, которые в дальнейшем при введении источника аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ связываются в полимерные цепи комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n$ ·DMF (**19**).

В растворах DMF диссоциация исходных реагентов Cs[Ag[B₁₂H₁₂]], K[Ag[B₁₂H₁₂]] или [Ag₂[B₁₂H₁₂]] протекает полностью и приводит к образованию комплексов [Ag(DMF)_n]⁺ и свободным [B₁₂H₁₂]²⁻. Добавление *bpa* приводит к формированию биядерного комплекса серебра.

Схема 22. Возможный путь образования комплекса серебра(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандом *bpa* дискретного строения



Комплекс $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$ (21) был получен с использованием исходного комплекса полимерного строения $\{Ag(NO)_3(bipy)_2\}_n$. Согласно данным КР в исходном комплексе в растворе сохраняется связь Ag-Ag, исходя из чего можно предположить, что диссоциация исходного полимерного комплекса происходит частично с сохранением фрагментов полимерной цепи различной длины. Добавление в реакционную систему источника аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ приводит к образованию тетраядерных комплексов с разрывом полимерной цепи за счет стерических факторов в процессе сшивания клозо-боратным анионом.



Схема 23. Возможный путь образования тетраядерного комплекса [Ag₄[µ-B₁₂H₁₂]₂(*bipy*)₄] (**21**)

выводы

1. Проведено систематическое исследование и изучена реакционная способность додекагидро-*клозо*-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 меди(II) с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ и лигандами L в условиях OBP. 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 [B₁₂H₁₂]²⁻ и L в присутствии редоксактивных реагентов.

4. Разработаны оригинальные методики определены условия И образования би- и полиядерных комплексов Ag(I) с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ и лигандами L. Установлено, присутствии реакционноспособных ЧТО В терминальных лигандов или молекул растворителя образуются преимущественно биядерные комплексы серебра с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ в качестве мостикового лиганда.

5. Впервые синтезирован и охарактеризован тетраядерный комплекс Ag(I) состава [Ag₄[µ-B₁₂H₁₂]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 [B₁₂H₁₂]²⁻ образуются внутри- или внешнесферные координационные соединения. В комплексах обнаружены и обсуждаются трехцентровые двухэлектронные связи (MHB), связи М-М и специфические взаимодействия различной природы.

7. Для моно-, би- и трехядерных комплексов Cu(II): $[Cu_2(phen)_2Cl_2]_2[B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_2I_2$, $[Cu_2(\mu-CO_3)(L)_4][B_{12}H_{12}]$, (L=bipy, phen), $[Cu_3(bipy)_6(\mu_3-CO_3)][B_{12}H_{12}]_2\cdot 4,5DMF\cdot 2H_2O$ изучены ЭПР спектры, определена магнитная восприимчивость и обсуждаются обменные процессы в кластерах.

Список литературы

- King, R. B. Three-Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules / R. B. King // *Chem. Rev.* – 2001. – vol. 101 – p. 1119.
- [2] Sivaev, I. B. Polyhedral Boranes for Medical Applications: Current Status and Perspectives / I. B. Sivaev and V. V. Bregadze // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – vol. 11 – p. 1433.
- [3] Schubert, D. Borax Pioneer / D. Schubert // 2001. vol. 20 p. 8, 2001.
- [4] Clark, J. D. Ignition! An Informal History of Liquid Rocet Propellants / J. D. Clark // Rutgers University Press: New Brunswick. 1972. p. 120.
- [5] Mader, C. L. Researchc 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.
- [6] Peneroux, J. Preparation de L`ion enrichi en bore 10 en vue de son utilization en solution aquese comme absorbuere de netrons dans un reacteur nucleaire eue lourde (Commisariat a l`elerqie atomique rapport CEA-R-446) / J. Peneroux // Cif-Suz-Yvette (France), 1973.
- [7] Heying, T. L. Polymers containing clusters of boron atoms / T. L. Heying // *Progress in boron chemistry.* – 1970. – vol. 2 – p. 119.
- [8] Knoth, W. H. Polyamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Patent US 3354121.
- [9] 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.
- [10] Hanslik, T. Borides of Transition Metals. Patent CZ 153828.
- [11] **Parshall, G. W.** Hydroqen generation by hydrolysis or alkoholysis of a polyhydropolyborate. Group VIII metal mixture. Patent US 3166514.

- [12] 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 – р. 638.
- [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] Полянская, Т. М. Кристаллическая структура [трис(1,10-фенантролин)медь(II)⁽²⁺⁾ бис3,3'-коммо-бис-[η⁵-1,2-дикарба-(3)-кобальт(III)-клозо-додекаборат]⁽²⁻⁾-диацетонитрила, [Cu^{II}(1,10-C₁₂H₈N₂)₃]²⁺{Co^{III}[η⁵-(3)-1,2-C₂B₉H₁₁]₂}²⁻·2CH₃CN / Т. М. Полянская, В. В. Волков и М. К. Дроздова // *Журн. Структ. хим.* 2003. т. 44 № 4 р. 690.
- [15] Jian, F.-F. Structure of Bischloro tris (1, 10-phenanthroline) copper (II) Dichloromethane Solvate Nonahydrate: [Cu(phen)₃]Cl₂·CH₂Cl₂·9H₂O / F.-F. Jian, J.-H. Lin and S.-S. Zhang // Chin. J. Chem. 2001. vol. 19 p. 772.
- [16] Robert, F. N-Salicylidene anil anions as thermo-sensitive components of organic– inorganic hybrid materials / F. Robert, A. D. Naik, B. Tinant and Y. Garcia // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – vol. 380 – p. 104.
- [17] Du, M. Redetermination of [bis(2-pyridyl)-amine-N,N']copper(II) diperchlorate / M. Du, X.-H. Bu, L.-H. Weng, X.-B. Leng and Y.-M. Guo // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2001. vol. 57 p. m25.
- [18] Hu, F. Synthesis, structure, and properties of two novel copper(II) complexes,
 [Cu(phen)(L)₂]·6H₂O and [Cu(phen)₃]·(ClO₄)₂ / F. Hu, X. Yin, Y. Mi, S. Zhang,
 W. Luo and Y. Zhuang // *Inorg. Chem. Commun.* 2009. vol. 12 p. 1189.
- [19] Youngme, S. The crystal structures and electronic properties of bis(di-2pyridylamine)copper(II), bis(tetrafluoroborate) and bis[bis-aquabis(di-2pyridylamine)copper(II)] sulfate heptahydrate / S. Youngme, K. Poopasit and S. C.

H.-K. F. K. Chinnakali // Inorg. Chem. Acta. - 1999. - vol. 292 - p. 57.

- [20] Youngme, S. Structural diversities and spectroscopic properties of bis and tris(1,10-phenanthroline)copper(II) complexes / S. Youngme, N. Wannarit, C. Pakawatchai, N. Chaichit, E. Somsook, U. Turpeinen and I. Mutikainen // *Polyhedron.* 2007. vol. 26 p. 1459.
- [21] Wang, L. Tris(2,2'-bipyridyl-[kappa]2N,N')copper(II) hexa-fluoridophosphate / L. Wang, X.-Y. Yang and W. Huang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2007. vol. 63 p. m835.
- [22] Seco, J. M. Synthesis and Characterization oTris(2,2'-bipyridine) and tris(1,10-phenanthroline) Copper(II) Hexafluorophosphate. Crystal Structure of the Phenanthroline Complex / J. M. Seco, M. J. G. Garmendia and M. Quiros // J. Coord. Chem. 2002. vol. 55 p. 345.
- [23] Murphy, B. Structural systematics of the [Cu(chelate)₃][Y]₂ series. An interesting crystallographic structural insight involving vibronic coupling and the Jahn–Teller effect (JTE). The syntheses and low temperature crystal structures of tris(2,2'bipyridyl)copper(II) / B. Murphy, M. Aljabri, A. M. Ahmed, G. Murphy, B. J. Hathaway, M. E. Light, T. Geilbrich and M. B. Hursthorse // Dalton Trans. 2006. p. 357.
- [24] Дзиова, А. Э. Экзо-полиэдрическое замещение в анионе В₁₀Н₁₀²⁻, инициируемое окислительно-восстановительными реакциями в системе Cu^I-В₁₀Н₁₀²⁻-L (L = bipy, bpa) / А. Э. Дзиова, В. В. Авдеева, И. Н. Полякова, О. Н. Белоусова, Е. А. Малинина и Н. Т. Кузнецов // Доклады Академии Наук. 2011. т. 440 с. 351.
- [25] Авдеева, В. В. Реакции окисления-восстановления, комплексообразования и замещения в системе [Cu₂B₁₀H₁₀]/2,2-бипиридиламин/CH₃CN / В. В. Авдеева, А. Э. Дзиова, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина и Н. Т. Кузнецов // *Журн. Неорг. Хим.* 2013. т. 58 с. 657.
- [26] Дзиова, А. Э. Синтез и строение комплексов Cu(I), Cu(I,II) и Cu(II) с клозо-

декаборатным анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами (bpa, bipy, o-phen и 9Nphen. : дисс. канд. хим. наук : 02.00.01 / Дзиова Агунда Эдуардовна – М. 2012.

- [27] Дзиова, А. Э. Анти-син- и анти-анти-координация мостиковой СО₃-группы в биядерных комплексах : синтез, строение, магнитные свойства / А. Э. Дзиова, В. В. Авдеева, И. Н. Полякова, Е. А. Малинина, А. В. Ротов, Н. Н. Ефимов, Е. А. Уголкова, В. В. Минин и Н. Т. Кузнецов // Журн. Неорг. Хим. 2014. т. 59 с. 51.
- [28] Sletten, J. The Plasticity of Cu(II) in [Cu(bipyridyl)₂X]ⁿ⁺ Chromophores. Crystal and Molecular Structure of Tetrakis(2,2'-bipyridyl)-mu-nitratodicopper(II) Hexafluorophosphate / J. Sletten and A. Sorensen // Acta Chem. Scand. 1990. vol. 44 p. 1018.
- [29] Huang, Q. Crystal structure of tetra(2,2'-bipyridine)oxalatodicopper(II) bisperchlorate N,N-dimethylformamide (1:2), [Cu₂(C₁₀H₈N₂)₄(C₂O₄)][ClO₄]₂· 2C₃H₇NO / Q. Huang, L.-H. Diao and X.-H. Yin // Z. Kristallogr.- New Cryst. Struct. 2010. vol. 225 p. 781.
- [30] Thebo, K. H. Synthesis, characterization and crystal structure of copper(II) complex of succinate and 2,2'-bipyridyl / K. H. Thebo, H. A. Shab, M. A. Malik and M. Helliwell // J. Mol. Struct. 2010. vol. 970 p. 75.
- [31] Li, X. Supramolecular networks constructed by cationic copper(II) complexes incorporating hybrid water–anionic polymeric assemblies / X. Li and X. Qiu // J. *Coord. Chem.* – 2010. – vol. 63 – p. 4077.
- [32] Yougme, S. Three new dinuclear bis-μ-azido-bridged Cu(II) compounds with di-2-pyridylamine as a ligand: Syntheses, X-ray structure and magnetic measurements / S. Yougme, T. Chotkhun, S. Leelasubcharoen, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G. A. van Albada and J. Reedijk // *Polyhedron.* 2007. vol. 26 p. 725.
- [33] **Youngme, S.** The coordination chemistry of mono(di-2-pyridylamine) copper(II) complexes with monovalent and divalent oxoanions: crystal structure,

spectroscopic and magnetic properties of dinuclear $[Cu(L)(\mu-H_2PO_4)(H_2PO_4)]_2$ and polynuclear $[Cu(L)(\mu_3-HPO_4)]_n$ / S. Youngme, P. Phuengphai, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G. A. van Albada, O. Roubeau and J. Reedijk // *Inorg. Chim. Acta.* -2004. – vol. 357 – p. 3603.

- [34] Reedijk A Novel Triangular Trinuclear μ₃-CO₃ Ferromagnetic CuII Compound Prepared in situ from CO₂ Uptake in Air. X-ray Structure, Spectroscopy and Magnetism / Reedijk, G. A. van Albada, M. Oliver, S. Roubeau and U. T. Jan // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – vol. 10 – p. 2179.
- [35] Huang, W. Synthesis and structural characterization of a novel μ₃-CO₃²⁻ bridging trinuclear copper(II) complex / W. Huang, P.-Y. Sun, J.-L. Fang, Y.-F. Sun and S.-H. Gou // *Transition Met. Chem.* 2003 vol. 28 p. 925.
- [36] Peng, U.-X. Three trinuclear copper(II) complexes bridged by μ 3- with different coordination modes / U.-X. Peng, F. Xu and G. Yin // J. Coord. Chem. 2012. vol. 65 p. 3949.
- [37] Wannarit, N. New trinuclear carbonato-bridged copper(II) complexes: Synthesis, crystal structure, and spectroscopic properties / N. Wannarit, N. Chaichit, C. Pakawatchai and S. Youngme // Russ. J. Coord. Chem. 2010. vol. 36 p. 778.
- [38] Allen, F. H. Systematic analysis of structural data as a research technique in organic chemistry / F. H. Allen, O. Kennard and R. Taylor // Acc. Chem. Res. 1983. vol. 16 p. 146.
- [39] 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.
- [40] Xu, F. Novel cyano-bridged mixed-valent copper complexes formed by completely in situ synthetic method via the cleavage of C–C bond in acetonitrile / F. Xu, W. Huang and X.-Z. You // Dalton Trans. – 2010. – vol. 39 – p. 10652.
- [41] **Castro, I.** Syntheses, crystal structures and magnetic properties of di- and trinuclear croconato-bridged copper(II) complexes / I. Castro, M. L. Calatayud, F.

Loret, J. Sletten and M. Julve // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – vol. 11 – p. 2397.

- [42] Youngme, S. An unique trinuclear triply bridged Cu(II) compound containing double acetato and single azido bridges: Synthesis, X-ray structure and magnetism of [Cu₃(dpyam)₂(µ_{1,1}-N₃)2(µ-CH₃COO-κ-O₁)₂(µ-CH₃COO-κ-O₁,O₂)₂]·2(H₂O) (dpyam = di-2-pyridylamine) / S. Youngme, T. Chotkhun, S. Leelasubcharoen, N. Chaichit, G. A. van Albada, M. Viciano-Chumillas and J. Reedijk // *Inorg. Chem. Commun.* 2007. vol. 10 p. 109.
- [43] **Youngme, S.** A novel polymeric trinuclear-based μ_3 -phosphato-bridged Cu(II) complex containing two different types of monophosphate. Synthesis, structure and magnetism of {[Cu₃(di-2-pyridylamine)₃(μ_3 , η^3 -HPO₄)(μ_3 , η^4 -PO₄)(H₂O)](PF₆)(H₂O)₃]_n / S. Youngme and P. Phuengphai // *Inorg. Chim. Acta.* 2005. vol. 358 p. 2125.
- [44] Shao, J. Scalene-tricopper(II) bridged by 5-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl-1H-imidazole-4-carboxylic acid: Synthesis, crystal structure and magnetic properties / J. Shao, Q. Ge, Y. Ouyang, C.-Z. Xie, X.-T. Zhang, J.-Y. Xu and Y. Journaux // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. vol. 36 p. 224.
- [45] Дзиова, А. Э. Тетраядерный комплекс меди(II) Z-типа с мостиковыми гидроксо-группами. Синтез, строение и магнитные свойства [(Cu₄(bipy)₄(OH)₄(B₁₀H₁₀)₂(DMSO)₂ / А. Э. Дзиова, В. В. Авдеева, И. Н. Полякова, Е. А. Малинина и Н. Т. Кузнецов // Доклады Академии Наук 2012. т. 442 с. 57.
- [46] Авдеева, В. В. Первый гетеровалентный комплекс меди с 2,2⁻-бипиридилом и клозо-декаборатным анионом В₁₀H₁₀²⁻ / В. В. Авдеева, А. Э. Дзиова, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина и Н. Т. Кузнецов // Доклады Академии Наук 2011. т. 437 с. 488.
- [47] Han, Z. A novel polynuclear Cu(I)–sulfur cluster with 1,2-dithiolate-o-carborane ligands as a potential in vitro antitumour agent and its DNA binding properties / Z. Han, J. Jiang, J. Lu, D. Li, S. Cheng and J. Dou // Dalt. Trans. 2013. vol.

42 - p. 4777.

- [48] Crespo, O. Silver complexes with nido-diphosphine [7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ / O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. vol. 0 p. 4583.
- [49] **Bembenek**, E. Sinthesis of Silver(I) Complexes with the Bis(diphenilphosphospanyl)-o-carborane Ligand. Crystal Structure of $[Ag(phen){(PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}}]ClO_4$ and $[Ag(SPPh_2)_2CH_2](PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}]ClO_4$ CH₂Cl₂ / E. Bembenek, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna // Chem. Ber. - 1994. - vol. 127 - p. 835.
- [50] Shafikov, M. Z. Design Strategy for Ag(I)-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Reaching an Efficiency Breakthrough / M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, R. Czerwieniec and H. Yersin // *Chem. Mater.* – 2017. – vol. 29 – no. 4 – p. 1708.
- [51] Shafikov, M. Z. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Ag(I) Complexes: A Route to 100% Quantum Yield at Unprecedentedly Short Decay Time / M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, R. Czerwieniec and H. Yersin // *Inorg. Chem.* 2017. vol. 56 no. 21 p. 13274.
- [52] Wu, J.-Q. (1,10-Phenanthroline-κ₂N,N')(tri phenyl phosphine-κP)silver(I) tri fluoro–methane-sulfonate / J.-Q. Wu, Q.-H. Jin, K.-Y. Hu and C.-L. Zhang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online – 2009. – vol. 65 – p. 1096.
- [53] Balakrishna, M. S. Silver(I) complexes of bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether
 / M. S. Balakrishna, R. Venkateswaran and S. M. Mobin // Polyhedron 2008. vol. 27 p. 899.
- [54] Effendy Synthesis and structural characterization of adducts of silver(I) carboxylate salts AgX (X = CF₃COO, CH₃COO) with ER₃ (E = P, As; R = Ph, cy, o-tolyl) and oligodentate aromatic bases derivative of 2,2'-bipyridyl, L, AgX:PR₃:L (1:1:1) / Effendy, F. Marchetti, R. Pettinari, B. W. Skelton and A. H. White // *Inorg. Chim. Acta* 2007. vol. 360 p. 1451.

- [55] Khalaji, A. D. Crystal Structures of [Ag(bpy)(PPh₃)]X (1: X = PF₆, 2: X = ClO₄)
 Complexes / A. D. Khalaji, M. Amirnasr and K. Aoki // Anal. Sci.: X-Ray Struct.
 Anal. Online 2006. vol. 22 p. x87.
- [56] Schubert, H. Silver Dimer, Tetramer, Polymer, and Network Structures with the Stannylene Stanna-closo-dodecaborate / H. Schubert and L. Wesemann // Organometallics – 2010. – vol. 29 – p. 4906.
- [57] Zhang, L. [μ]-1,4-Bis¬(di¬phenyl¬phosphino)¬butane-[kappa]₂P:P'-bis¬[(2,2'-bipyridyl)silver(I)] ditetra¬fluoro¬borate / L. Zhang, C. Chen, Q. Zhang, H. Zhang and B. Kang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online 2003. vol. 59 p. m536.
- [58] Hung-Low, F. X-ray Crystal Structures of Silver Based Molecules Containing 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridine and 2,2'-bipyridine / F. Hung-Low, A. Renz and K. K. Klausmeyer // J. Chem. Cryst. 2011. vol. 41 p. 1174.
- [59] Krishna, H. Synthesis and structural characterization of mixed-ligand silver(I) complexes containing diphosphazanes and bidentate N-donor ligands / H. Krishna, S. S. Krishnamurthy and M. Nethaji // *Inorg. Chim. Acta* 2009. vol. 362 p. 38.
- [60] Segura, D. F. Synthesis and biological evaluation of ternary silver compounds bearing N,N-chelating ligands and thiourea: X-ray structure of [{Ag(bpy)(μ-tu)}₂](NO₃)₂ (bpy = 2,2'-bipyridine; tu = thiourea) / D. F. Segura, A. V. G. Netto, R. C. G. Frem, A. E. Mauro, P. B. Da Silva, A. L. T. Dias, N. C. Silva, E. T. De Almeida, F. R. Pavan, J. A. Fernandes and F. A. Almeida Paz // Polyhedron 2014. vol. 79 p. 197.
- [61] Gui, L.-C. [[mu]-N,N'-Bis(diphenyl¬phosphinometh¬yl)benzene-1,4-diamine-[kappa]2P:P']bis-[(2,2'-bipyridine-[kappa]2N,N')silver(I)] bis¬(per¬chlorate) acetone disolvate / L.-C. Gui, Q.-L. Ni, X.-F. Jiang, J.-Q. Zeng and X.-J. Wang // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* – 2009 – vol. 65 – p. m589.
- [62] Feazell, R. P. Silver(I) 3-Aminomethylpyridine Complexes, Part 2: Effect of

Ligand Ratio, Hydrogen Bonding, and π -Stacking with an Interacting Anion / R. P. Feazell, C. E. Carson and K. K. Klausmeyer // *Inorg. Chem.* – 2006. – vol. 45 – p. 2635.

- [63] Malinina, E. A. Silver(I) and copper(I) complexes with the closo-decoborate anion B₁₀H₁₀²⁻ as a ligand / E. A. Malinina, K. Y. Zhizhin, I. N. Polyakova, M. V. Lisovsky and N. T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. vol. 47 p. 1158.
- [64] Дроздова, В. В. Анионные комплексы серебра(I) с клозо-додекоборатным анионом / В. В. Дроздова, Е. А. Малинина, О. Н. Белоусова, И. Н. Полякова и Н. Т. Кузнецов // Журн. Неорг. Хим. – 2008. – т. 53 – с. 1105.
- [65] Volkov, O. Silver-Hydrogen Interactions in Crystalline Silver Dodecahydrododecaborates / O. Volkov, C. Hu and P. Paetzold // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2005. - vol. 631 - p. 1107.
- [66] Малинина, Е. А. Клозо-декабораты меди(I) и серебра(I) с необычной геометрией борного полиэдра / Е. А. Малинина, К. Ю. Жижин, В. Н. Мустяца, Л. В. Гоева, И. Н. Полякова и Н. Т. Кузнецов // Журн. Неорг. Хим. 2003. т. 48 с. 1102.
- [67] Авдеева, В. В. Поведение додекагидро-клозо-додекоборатного аниона В₁₂H₁₂²⁻ при взаимодействии с Au(Ph₃P)Cl / В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, О. Н. Белоусова, Л. В. Гоева, И. Н. Полякова и Н. Т. Кузнецов // Журн. Неорг. Хим. 2011. т. 56 с. 564.
- [68] Polyakova, I. N. Crystal structure of (μ₅-decahydro-closo-decaborato) (μ2-O-dimethylformamide)disilver(I) [Ag₂(B₁₀H₁₀)(DMF)] / I. N. Polyakova, E. A. Malinina, V. V. Drozdova and N. T. Kuznetsov // Crystallography Reports. 2008. vol. 53 p. 253.
- [69] Авдеева, В. В. Координационная изомерия в комплексных соединениях металлов ІБ-группы с клозо-декаборатным анионом В₁₀H₁₀²⁻ и трифенилфосфином / В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, И. Н. Полякова и Н. Т. Кузнецов

// Доклады Академии Наук – 2008. – т. 418 – с. 489.

- [70] Авдеева, В. В. Новый позиционный изомер комплекса [Ag₂(Ph₃P)₄B₁₀H₁₀]: координация клозо-декаборатного аниона ребрами 1-2, 5-8(3-7) / В. В. Авдеева, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина и Н. Т. Кузнецов // Доклады Академии Наук 2011. т. 437 с. 341.
- [71] **Sheldrick, G.** SHELXS97 and SHELXL97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures 1997.
- [72] Dolomanov, O. V. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann // J. Appl. Cryst. – 2009. – vol. 42 – p. 339.
- [73] Беккер, Х. Органикум: в 2-х т. / Х. Беккер, Г. Домкшке, Э. Фангхенель и и др. (перевод с немецкого Е. В. Ивойловой // Москва: МИР, 1992.
- [74] **Пер. с нем., под ред. Г. Брауэра** Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т., том 3, Москва: МИР, 1985.
- [75] Greenwood, N. N. Novel Synthesis of the B₁₂H₁₂²⁻ Anion / N. N. Greenwood and J. H. Morris // *Proc. Chem. Soc.* 1963. vol. 11 p. 338.
- [76] **Parashchenko, Y.** Tetrakis[bis(piridine-2-yl)amine-kN2](nitrato-kO)silver(I) / Y. Parashchenko, A. Pavlishchuk, N. A. Bokach и M. Haukka // *Acta Cryst., Sect. E.* -2014. – vol. 70 – p. m58.
- [77] Avdeeva, V. V. Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I,II) complexes with 1,10-phenantroline and closo-decaborate anion / V. V. Avdeeva, A. E. Dziova, I. N. Polyakova, E. A. Malinina, L. V. Goeva и N. T. Kuznetsov // *Inorg. Chim. Acta* 2015. vol. 430 p. 74.
- [78] Кочнев, В. К. Теоретическое исследование реакций отрыва водорода H2 от моноанионов [B_nH_{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.
- [79] Ракитин, Ю. В. Интерпретация ЭПР Спектров Координационных Соединений / Ю. В. Ракитин, Г. М. Ларин и В. В. Минин // Москва: Наука,

1993.

- [80] Лебедев, Я. С. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов / Я. С. Лебедев и В. И. Муромцев //Москва: Химия, 1972.
- [81] Калинников, В. Т. Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости в химии / В. Т. Калинников и Ю. В. Ракитин // Москва: Наука, 1980.
- [82] Belford, G. / G. Belford, R. L. Belford and J. F. Burkhaven // J. Magn. Res. -1973. - vol. 11 - p. 2749
- [83] Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов; в 2х томах / А. Абрагам и Б. Блини // Москва: МИР, 1972.
- [84] Малинина, Е. А. Специфические взаимодействия в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора BnHn2- (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.
- [85] Zheng, Y.-Q. Hydroxo-bridged Tetranuclear CuII Complexes: {[Cu(bpy)(OH)]₄Cl₂}Cl₂·6H₂O and {[Cu(phen)(OH)]₄(H₂O)₂}]Cl₄·4H₂O / Y.-Q. Zheng and J.-L. Lin // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2002. - vol. 628 - p. 203.
- [86] **Cui, C. A** tetranuclear copper complex, $[Cu_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_2(phen)_4(H_2O)_2](NO_3)_4 \cdot 2H_2O / C. Cui, J. Dai, L. Wu, W. Du and X. Wu // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online 2001. vol. 57 p. 198.$
- [87] Balboa, S. Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of CuII ions, mandelic acid and diimine ligands / S. Balboa, R. Carballo, A. Castineiras and J. M. Gonzalez-Perez // Polyhedron – 2008. – vol. 27 – p. 2921.
- [88] Malinina, E. A. Silver(I) and copper(I) complexes with the closo-decaborate anion B₁₀H₁₀²⁻ 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.

- [89] Chaohou, N. / N. Chaohou, M. Yilin and S. Cuifang // Acta Chim. Sinica -1985. - vol. 43 - p. 411.
- [90] Gill, J. T. Transition Metal Hydroborate Complexes. VIII. Structure of {[(C₆H₅)₃P]₂Cu}₂B₁₀H₁₀-CHCl₃. Bonding Analogies between Boron Hydrides and nido-Metalloboranes / J. T. Gill and S. J. Lippard // *Inorg. Chem.* – 1975. – vol. 14 – p. 751.
- [91] Li, P.-G. Crystal structure of bis(1,10-phenanthroline-N,N')silver(I) mononitrate,
 [Ag(C₁₂H₈N₂)₂][NO₃] / P.-G. Li, Q.-L. Wang, D.-S. Li, F. Fu and G.-C. Qi //
 Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct. 2006. vol. 221 p. 391.

Список иллюстративного материала

Рисунок	18.	Фрагмент	структур	ы комплекса
{NBzlEt ₃ [(A	$g(CH_3CN))_2Ag[I]$	$B_{12}H_{12}]_2]_n$.		39
Рисунок 1	9. Структура	$[[Ag(CH_3CN)]_2[B_{12}$	H ₁₂]]: коорди	национные полиэдры
Ag(1) (a); A	g(2) (б)			40
Рисунок 20	. Строение кос	рдинационных узло	ов в структуре	$P[Ag_2(DMF)(B_{10}H_{10})]:$
$Ag(1)$ (a), A_{1}	g(4) (б), Ag(2) (е	з) и Ag(3) (г)		42
Рисунок 21.	Фрагмент стр	уктуры комплекса	$[Ag_{2}(Ph_{3}P)_{2}[B_{10}]$	$[H_{10}]]_n.$ 43
Рисунок 22	. Строение поз	иционных изомеров	комплекса[Ag	$_{2}(Ph_{3}P)_{4}[B_{10}H_{10}]]: 1-2,$
6(9)–10(a),	1-2, 3(5)—7(8)(б,) u 1-2,1-4(в)		45
Рисунок 23.	Строение кост	илекса [Cu ^{II} 2(µ2-CO3)(bipy)4][B ₁₂ H ₁₂	$] \cdot CH_3 CN(5)92$
Рисунок	24. Спектры	ЭПР поликрис	таллических	образцов [Cu ^{II} 2(µ2-
CO_3)(bipy) ₄	$][B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$	H_2O (7) (a) u [Ci	$u^{II}_{2}(\mu_{2}-CO_{3})(phe)$	$n)_4][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_2O$
(11) (б) при	$T = 295 \ K (1-э)$	ксперимент, 2- тео	рия)	94
Рисунок 2.	5. Строение к	комплекса [Cu ^{II} 2(µ2	$-OH)_2(bpa)_4][B$	$_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ (1) (a),
координаци	юнное окружен	ие Си(II) в комплекс	се (б)	97
Рисунок 26	б. Строение ко	омплекса {[Cu ^{II} 2(µ2-	$OH)_2(bpa)_4][B_1$	$_{2}H_{12}]\cdot 2DMF\}_{n}$ (3) (a),
координаци	юнное окружен	ие Си(II) в комплекс	се (б)	98
Рисунок 27.	Строение ком	плекса [Cu ^{II} (bipy) ₂ C	$l]_2[B_{12}H_{12}]\cdot 2DN$	<i>IF</i> (10)100
Рисунок 28.	Строение ком	плекса [Cu ^{II} (bpa) ₂ (D	$[MF)_2][B_{12}H_{12}]$	2DMF (2)100
Рисунок	29. (a)- cm	проение катионно	эй части	комплекса [Cu ^{II} (µ ₃ -
CO_3)(bipy) _{6.}	$[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O$	·4,5DMF (атомы уг	глерода и водој	рода лигандов bipy не
показаны);	(б)- упаковка к	омплекса в кристал	лле (молекулы ј	растворителя и воды
не показань	ol)			103
Рисунок 3	0. Температу	рная зависимость	магнитной	восприимчивости χ
(см ³ /моль) н	комплекса [Cu3 ^{II}	$[(\mu_3 - CO_3)(bipy)_6][B_{12}]$	$H_{12}]_2 \cdot 2H_2 O \cdot 4,5$	OMF (6)105
Рисунок 31	. Геометричес	кая модель обмена	в трехядернол	м комплексе [Сиз ^{II} (µ3-
CO_3)(bipy) ₆	$[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 2H_2O$	·4,5DMF (а); схем	а расположен	ия энергий спиновых
состояний	трехядерного к	омплекса при наилу	чших парамет	рах СГ (1) (б)106

Рисунок	32.	Спектр	ЭПР	поликрист	паллического	[<i>Cu</i> ₃ ^{II} (µ ₃ -
CO_3)(bipy) ₆	$][B_{12}H_{12}]$	$_2 \cdot 2H_2 O \cdot 4,5D$	MF (6) npu	t T = 293	К (1 – экспер	имент, 2 –
теория)						108
Рисунок 33	. Диагра	имма энерген	тических ур	ровней и ра	зрешенных (Н	~ 3000 <i>Гс)</i> ,
запрещеннь	ых (H ~ 1	500 Гс) и "де	важды запр	ещенного" (́H ~ 1000 Гс) n	ереходов для
<i>спина S</i> = 3,	/2 в пред	положении	D, E<< hv.			108
Рисунок 34.	. Строен	ие комплекс	a [[Cu(DMF	F)4(bipy)][B ₁₂	$[2H_{12}]]_n(8)$	110
Рисунок	35. C	троение п	комплекса	$[Cu^{II}_{4}((\mu_{3}-$	$OH)_{2}(\mu_{2}-OH)_{2}(L)$	DMF)2(phen)4
$[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 0$.16H ₂ O	(12)				112
Рисунок 36.	. Строен	ие комплекс	a {[Cu ^{II} (phe	$(n)_2][B_{12}H_{12}]$	$l_n(13)$	113
Рисунок 37	. Cmpoei	ние комплекс	ca [Cu2(µ-O	$(H)_2(bipy)_2(D)$	$[MF)_2][B_{12}H_{12}]$	2DMF (a) u
π-π стейкин	нг взаимо	одействия (б	б) в кристал	лической уп	аковке	115
Рисунок 38.	. Строен	ие комплекс	a [Cu(phen)	$_{2}Cl]_{2}[B_{12}H_{12}]$	·2CH ₂ I ₂ (17).	118
Рисунок	<i>39</i> .	Спектр	ЭПР	поликрис	таллического	образца
$[Cu_2(phen)_2]$	$Cl_2]_2[B_{12}]$	$H_{12}] \cdot 2CH_2I_2$ (́Т = 295 К;	l-экспериме	нт, 2 – симуляі	ция). <u>1</u> 19
Рисунок 40.	. Строен	ие комплекс	a {[Cu ^{II} (phe	n) ₃][Cu ^I (pher	$(n)_2]_2\}[B_{12}H_{12}]_2$ (2 14). 121
Рисунок	41.	Строение	струкп	іурного	фрагмента	комплекса
[Cu ^{II} (phen) ₃	$[B_{12}H_{12}]$	$1.0,45(CH_2I_2)$	$\cdot 1,55CH_3CN$	(15)		122
Рисунок 42.	. (a) - cm	роение комп.	лекса [Си ^I (_I	$(bhen)_2]_2[B_{12}B_{12}]_2$	$H_{12}] \cdot C_6 H_6 (16);$ (б)- упаковка
комплекса е	в криста	лле (молекул	ы бензола н	е показаны)	·	124
Рисунок 43	3. ИК сн	ектры ком	плексов (а)	-(с) в обла	сти валентны.	х колебаний
v(NO), см ⁻¹	(а); вид) КР спектр	а комплекс	а (а) в обла	істи валентны	х колебаний
v(Ag-Ag), c	м-1 (б)					131
Рисунок 44	4. Cmpo	ение компле	ексов: (1) -	{[Ag(bipy)]	$_{2}]NO_{3}_{n}$ (a); (2	2) - $\{[Ag(\mu -$
$NO_3)(bpa)_4]$	$\{b\}_n (b), (3)$)- $[Ag(phen)_2]$]NO ₃ (c)			133
Рисунок 45	. Данные	е РФА комп.	лекса [Ад(р	$(ohen)_2]NO_3$	а)- литератур	ные данные,
(б)- экспере	ементаль	ьные данные				134
Рисунок 46.	. ИК-спет	ктры компле	ексов (18)- (2	20) в област	и поглащения v	(BH)137
Рисунок 47.	. Строен	ше цепочки в	в структур	e [Ag ₂ [µ-B ₁₂	$H_{12}](bipy)_2]_n \cdot 2C$	CH_3CN (20).
						138

Рисунок 48. Строение цепочки в структуре $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18). _____140 Рисунок 49. Вид упаковки комплексов $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bipy)_2]_n$ ·2CH₃CN (20) (a), $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2]_n$ (18) (б) и $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](phen)_2]_n$ ·DMF (19) (в) в кристалле.

141

Рисунок 50. ИК-спектр комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2] \cdot 2DMF$ (25)_____142 Рисунок 51. Строение биядерного комплекса $[Ag_2[\mu-B_{12}H_{12}](bpa)_2] \cdot 2DMF$ (25) 143 Рисунок 52. Строение биядерных комплексов $[Ag_2][\mu$ - $B_{12}H_{12}[(bipy)_2(Ph_3P)_2] \cdot 0.5CH_3CN$ (22) (a), $[Ag_2[\mu - B_{12}H_{12}](bpa)_2(Ph_3P)_2]$ (23) (6), $[Ag_{2}[\mu - B_{12}H_{12}](phen)_{2}(Ph_{3}P)_{2}]$ (24) (6). _145 Рисунок 53. Вид КР и ИК спектров в области валентных колебаний v(Ag-Ag) ((a)- ${[Ag(bipy)_2]NO_3]_n, (21) - [Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]}$ (а) и валентных колебаний v(BH)комплекса [Ag₄[µ-B₁₂H₁₂]₂(bipy)₄] (21) (б), см⁻¹._____147 Рисунок 54. Строение тетраядерного комплекса $[Ag_4(bipy)_4[B_{12}H_{12}]_2]$ (21) ____148 Рисунок 55. Упаковка комплекса $[Ag_4(bipy)_4[B_{12}H_{12}]_2]$ (21) в кристалле (a)проекция вид сверху, (б)- боковая проекция _____ 148