

На правах рукописи

Дзиева Агунда Эдуардовна

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*)

02.00.01- неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва- 2012

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении  
Науки Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова  
Российской Академии Наук

**Научный руководитель**

доктор химических наук, доцент  
Малинина Елена Анатольевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, заведующий  
лабораторией кристаллохимии  
координационных соединений Института  
общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Сергиенко Владимир Семенович,

кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник лаборатории  
алюминий и борорганических соединений  
Института элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
Сиваев Игорь Борисович

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВПО Московский государственный  
университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится «6» июня 2012 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.021.01 при ФГБУН Институте общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1,  
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31. Автореферат см. на сайте  
[www.igic-ras.ru](http://www.igic-ras.ru)

Автореферат разослан «27» апреля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.021.01  
кандидат химических наук



Генералова  
Надежда Борисовна

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность проблемы.** Кластерные анионы бора  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) составляют обширный класс полиэдрических соединений, остов которых целиком состоит из атомов бора. Специфика этого класса соединений заключается в их большом разнообразии, в необычности полиэдрических структур, способах расположения атомов в полиэдре и их координации с атомами металлов.

С точки зрения координационной химии кластерные анионы бора представляют собой необычный тип полидентатных лигандов. В своем составе они не имеют донорных атомов, поскольку ни атомы бора, ни тем более атомы водорода не содержат донорной электронной пары. Донорная пара электронов располагается на связи бор-водород, она не является полярной и в равной степени принадлежит и атому бора, и атому водорода. Интенсивное развитие координационной химии этого класса соединений следует отнести к началу нынешнего тысячелетия, когда, исходя из принципа Пирсона, анионы  $B_nH_n^{2-}$  были отнесены к мягким основаниям, что, в свою очередь, определило приоритет в выборе металла комплексообразователя для формирования внутрисферных комплексов: металлов IB-группы в низших степенях окисления, относящихся к мягким кислотам, а также металлов промежуточной группы в степени окисления 2+.

К настоящему времени синтезировано и охарактеризовано большое количество координационных соединений переходных металлов в низших степенях окисления с анионами  $B_nH_n^{2-}$ . Среди них комплексы с разными типами связей металл-кластер бора; различным изомерным составом, а также комплексы со специфическими вторичными и межлигандными взаимодействиями.

Исследование процессов комплексообразования с металлами, имеющими несколько устойчивых степеней окисления, является одной из актуальных проблем координационной химии кластерных анионов бора, поскольку позволяет приблизиться к получению соединений с заданными свойствами, в частности, к синтезу новых типов молекулярных магнетиков. Проводя эксперименты в этой области, следует учитывать, что реакции комплексообразования с металлами, имеющими несколько устойчивых степеней окисления, в присутствии кластерных анионов бора, проявляющих восстановительные свойства, сопровождаются окислительно-восстановительными процессами. В ходе таких превращений протекают конкурирующие процессы, зачастую приводящие к образованию нетривиальных соединений или к получению известных соединений более простым и удобным способом, например, минуя предварительные стадии функционализации исходных соединений.

**Целью исследования** является синтез координационных соединений меди в различных степенях окисления с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  в качестве лиганда в присутствии конкурентноспособных органических оснований - азагетероциклических лигандов.

**Задача исследования** заключается в разработке методик синтеза комплексов Cu(I), Cu(II) и Cu(I,II) с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами L (L = 2,2'-бипиридиламином (*bpa*), 2,2'-бипиридилем (*bipy*), 1,10-фенантролином (*o-phen*) и фенантридином (*9Nphen*)); выделение, определение строения и свойств образующихся соединений.

**Научная новизна.** Впервые на примере взаимодействия  $Cu^I$  с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами исследованы реакции комплексообразования, сопровождающиеся окислительно-восстановительными превращениями. Проведена оценка влияния аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ , как восстановителя, и азагетероциклических лигандов L, инициирующих процесс окисления  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ , на ход реакции.

Впервые для  $Cu^I$  селективно выделены и охарактеризованы методом РСА позиционные изомеры: 1-2, 1-4  $[Cu_2^I(9Nphen)_4B_{10}H_{10}]$  и 1-2, 7(8)-10  $[Cu_2^I(9Nphen)_4B_{10}H_{10}]$ . Изомер 1-2, 7(8)-10 является новым в ряду известных.

Предложена оригинальная методика синтеза комплексов меди(II) из соответствующих комплексов меди(I)  $[Cu_2^I(L)_2B_{10}H_{10}]$  (L = *bipy*, *bpa*, *o-phen*), полученных *in situ*. В ходе реакции установлен ступенчатый характер окисления меди  $Cu(I) \rightarrow Cu(I,II) \rightarrow Cu(II)$ , определены условия образования гетеровалентных комплексов меди(I,II) и комплексов меди(II) с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и лигандами L.

По разработанной методике выделены и охарактеризованы первые гетеровалентные комплексы меди  $\{[Cu^{II}_4(bipy)_4(OH)_4][Cu^I_2(B_{10}H_{10})_3]\} \cdot 4CH_3CN$  и  $\{[Cu^{II}(o-phen)_3][Cu^I(o-phen)_2]_2\}(B_{10}H_{10})_2$ , а также первые би- и тетраядерные комплексы меди(II) различного состава и строения:  $[Cu_2(bipy)_2(OH)_2B_{10}H_{10}]$ ,  $[Cu_2(o-phen)_4(CO_3)]B_{10}H_{10} \cdot nH_2O \cdot mDMSO$ ,  $[Cu_2(o-phen)_4(C_2O_4)]B_{10}H_{10} \cdot 4DMF$ ,  $[Cu_4(bipy)_4(OH)_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2]$  и  $[Cu_2(bpa)_2(OH)_2B_{10}H_{10}]$ .

В реакциях комплексообразования, сопровождающихся окислительно-восстановительными процессами, впервые установлена возможность образования замещенных производных аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  со связью B-N  $[2-B_{10}H_9L]^-$  (L = *bipy*, *bpa*).

Однозарядные замещенные производные  $[B_{10}H_9L]^-$  выделены из реакционных растворов в составе комплексов меди:  $[Cu^I(NCCH_3)_2(2-B_{10}H_9bipy)]$  и  $[Cu^{II}(bpa)_2(NCCH_3)_2(2-B_{10}H_9bpa)_2 \cdot 2H_2O]$ .

Методом РСА определено строение 20 новых координационных соединений меди с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами. Впервые в комплексах  $Cu(I)$  обнаружена координация аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  к атомам меди(I) апикальными гранями (для *o-phen*) и апикальным ребром и противоположной апикальной гранью полиэдра (для *bipy*) за счет образования многоцентровых связей ( $CuHB$ ) и  $Cu-B(H)$ ; в гетеровалентных комплексах меди и комплексах меди(II) впервые для аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  установлено взаимодействие с атомом металла через атомы водорода  $BH$ -групп полиэдра с образованием связей  $Cu^{II}-H(B)$ .

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. разработка методов синтеза гетеровалентных комплексов меди  $Cu(I,II)$  и комплексов  $Cu(II)$  с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами;
2. синтез 20 новых координационных соединений;
3. анализ реакций комплексообразования и совместно протекающих процессов: окисления–восстановления (аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и/или металла) и *экзо*-полиэдрического замещения в *клозо*-декаборатном анионе;

определение особенностей строения и свойств синтезированных комплексов.

**Практическая значимость работы** Разработаны методики синтеза гетеровалентных комплексов меди  $\{[Cu^{II}_4(bipy)_4(OH)_4][Cu^I_2(B_{10}H_{10})_3]\} \cdot 4CH_3CN$  и  $\{[Cu^{II}(o-phen)_3][Cu^I(o-phen)_2]_2\}(B_{10}H_{10})_2$ , а также моно-, би- и тетраядерных комплексов меди(II) с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и лигандами L. Выполнены первые исследования магнитных свойств соединений в качестве потенциальных молекулярных магнетиков и моделей для изучения магнитных взаимодействий между атомами меди(II) в комплексах.

**Апробация работы** Основные результаты работы докладывались на международных и отечественных конференциях: VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009), European Conference on Boron Chemistry EUROBORON V (Edinburgh, UK, 2010), ежегодной конференции сотрудников ИОНХ РАН (Москва, 2010), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), International Meeting on Boron Chemistry IMEBORON XIV (Niagara Falls, Canada, 2011).

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант 10-03-00470), Советом при Президенте РФ по финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-3321.2010.3).

**Публикации** Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в журналах рекомендованных к опубликованию ВАК, и 6 тезисах докладов на Российских и Международных научных конференциях.

**Личный вклад автора** Диссертантом самостоятельно сформулированы основные задачи, выполнен весь объем экспериментальных исследований по синтезу новых координационных соединений металлов с кластерными анионами бора, отработаны методики получения монокристаллов для РСА. Совместно с соавторами проведены физико-химические исследования синтезированных соединений, проанализирован массив полученных физико-химических данных синтезированных комплексных соединений, на основании чего сделаны выводы.

**Структура и объем работы** Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 6 таблиц и 62 рисунка. Список цитируемой литературы включает 76 ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**Глава I (литературный обзор).** Глава посвящена обзору литературы и отражает современное состояние химии комплексных соединений металлов с *клозо*-бороводородными анионами  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ). Проанализированы методики синтеза комплексных соединений, подробно рассмотрено строение известных комплексов. На основании анализа литературных данных определены цель и задачи настоящего исследования.

**Глава II (экспериментальная часть).** В главе изложены оригинальные методики синтеза комплексных соединений, позволяющие получать в зависимости от условий реакций комплексы Cu(I), Cu(I,II) и Cu(II) с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами различного состава и строения. Приводятся данные элементного анализа, ИК-,  $^{11}B$  ЯМР и ЭПР спектроскопии, РСА, а также характеристики используемых в работе приборов.

**Элементный анализ на С, Н и N<sup>1</sup>** осуществляли на приборе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). **Бор<sup>2</sup>** определяли методом ААС с электротермической атомизацией на спектрофотометрах Perkin-Elmer, модель 2100, с HGA -2100 и модель

403, с HGA-72. **ИК-спектры** соединений записывали на ИК фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>. **РСА**<sup>3</sup> проводили на автоматических дифрактометрах CAD-4, Bruker AXS P4 и Bruker AXS SMART. При сборе и обработке массива I(*hkl*) использовались программы APEX2, SAINT и SADABS. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX97. **Спектры ЭПР**<sup>4</sup> получены на радиоспектрометре ELEXSYS-680X фирмы «Bruker».

**Статистическую магнитную восприимчивость**<sup>4</sup> исследовали методом Фарадея при комнатной температуре, температуре кипения жидкого азота и ниже 50К.

<sup>1</sup> Химический анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

<sup>2</sup> Определение бора выполнено к.х.н. Очертяновой Л.И. (ЦКП ИОНХ РАН).

<sup>3</sup> Рентгеноструктурные исследования выполнены к.х.н. Поляковой И.Н. в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН.

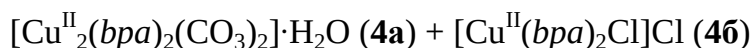
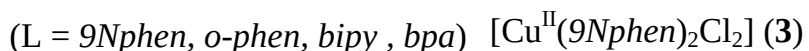
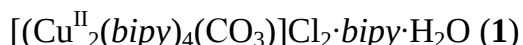
<sup>4</sup> Магнитные исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН.

### Глава III (обсуждение результатов)

#### III.1. Синтез и строение комплексов Cu(I) с B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> и азагетероциклическими лигандами L

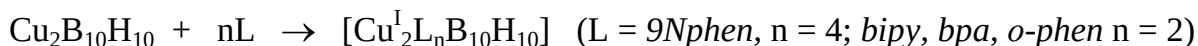
В главе описаны синтез и строение комплексов Cu(I) с декагидро-клозо-декаборатным анионом B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> и моно- или бидентатными азагетероциклическими лигандами L (фенантридином (*9Nphen*), 2,2'-бипиридилем (*bipy*), 2,2'-бипиридиламином (*bpa*) и 1,10-фенантролином (*o-phen*)). Определены условия образования комплексов меди(I) и их строение (в том числе методом РСА).

Предварительное изучение комплексообразования Cu(I) с азагетероциклическими лигандами L в отсутствие в реакционном растворе аниона B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> показало, что в ходе реакций протекают окислительно-восстановительные процессы, приводящие к окислению Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>2+</sup> и образованию соответствующих комплексов меди(II) различного состава и строения. Из реакционных растворов, содержащих CuCl и L в ацетонитриле, выделены и охарактеризованы физико-химическими методами анализы комплексы меди(II) (**схема 1**). Строение комплексов **1- 4 (а, б)** установлено методом РСА.



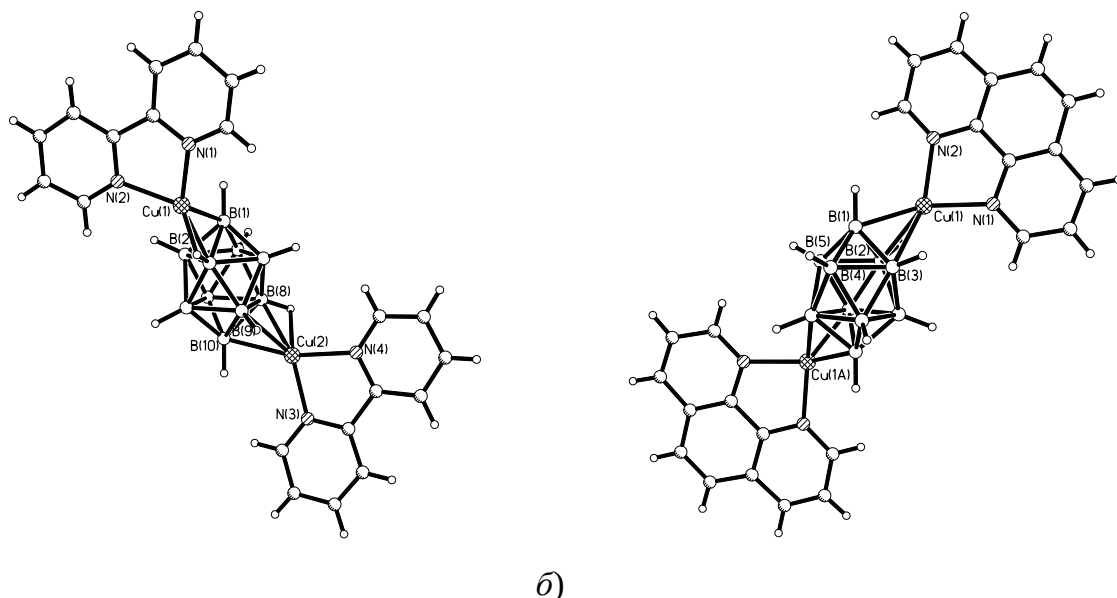
В ходе проведенных исследований установлено, что введение в систему Cu(I) – L аниона B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>, выступающего в качестве конкурирующего лиганда и проявляющего

свойства восстановителя, стабилизирует степень окисления меди(I) в реакционном растворе. Реакции комплексообразования  $[\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  с L проводили в ацетонитриле при комнатной температуре (или в атмосфере азота при  $0^\circ\text{C}$  для *bpa*) согласно **схеме 2**.



Состав и строение комплексов определяли по данным элементного анализа, ИК-спектров, магнитной восприимчивости (все комплексы диамагнитны) и РСА.

**а) взаимодействие с 2,2'-бипиридилом и 1,10-фенантролином.** В случае *bipy* и *o-phen* наличие в реакционном растворе аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  приводит к выделению комплексов  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**5**) и  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{o-phen})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**6**). В ИК-спектрах комплексов **5** и **6** присутствуют характерные полосы валентных колебаний В-Н групп в составе трехцентровых связей (CuHB),  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  при 2072 (**5**) и 2071  $\text{cm}^{-1}$  (**6**). Достаточно сильное понижение полосы  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  ( $\Delta\nu = 400 \text{ cm}^{-1}$ ) по сравнению с положением частот колебаний  $\nu(\text{BH})$  «свободных» связей В-Н характеризует взаимодействия CuHB как достаточно прочные. Валентные колебания «свободных» связей В-Н в комплексах **5** и **6** проявляются при 2486 и 2488  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Полосы колебаний гетероциклов координированных молекул *bipy* и *o-phen* наблюдаются в интервале 1620–700  $\text{cm}^{-1}$ .



**Рис. 1.** Строение комплексов 1-2, 8-9-10  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{bipy})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**5**) (а) и 1-2-3, 7(9)-8-10  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{o-phen})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**6**) (б).

Методом РСА установлено, что в **5** и **6** координацию к каждому иону  $\text{Cu}^+$  образуют бидентатная молекула *bipy* или *o-phen* и анион  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  (рис. 1). В соединении **5** анион  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  координируется к двум атомам меди(I) апикальным ребром 1-2 и противоположной апикальной гранью полиэдра 8-9-10 за счет образования многоцентровых связей (CuHB) и Cu-B(H), о чем свидетельствуют значения расстояний



Cu-B, Cu-H и углов  $\angle\text{CuHB}$ : Cu(1)-B(2) 2.119(4), Cu(1)-H(2B) 1.54 Å,  $\angle\text{Cu(1)H(2B)B(2)}$  105° (связь CuHB); Cu...B 2.177(4)-2.357(4), Cu...H(B) 2.03-2.34 Å,  $\angle\text{CuHB}$  72-82° (остальные связи Cu-B(H)) (рис.1а). Координированные молекулы *bipy* в структуре образуют стопки с двугранным углом между плоскостями перекрывающихся циклов 2.6° и межмолекулярными контактами C...C в области перекрывания ~3.30 Å.

В комплексе **6** анион  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  координируется к двум атомам меди(I) апикальными гранями полиэдра 1-2-3 и 7(9)-8-10 за счет образования многоцентровых связей (CuHB) и Cu-B(H); значения расстояний и углов: Cu(1)-B(2) - 2.119(4), Cu(1)-H(2B) - 1.81 Å, Cu(1)H(2B)B(2) 90° (связь CuHB), Cu(1)-B(1) - 2.269(4), Cu(1)-H(1B) - 2.27 Å, Cu(1)H(1B)B(1) - 76° (связь Cu-B(H)); Cu(1)-B(3) - 2.497(4), Cu(1)-H(3B) - 2.53 Å, Cu(1)H(3B)B(3) - 76° (связь Cu-B(H)) (рис.1б).

**б) взаимодействие с фенантридином.** При взаимодействии с монодентатным (9*Nphen*) по реакции 3 (табл. 1) из реакционного раствора фракционно выделены два продукта состава  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(9\text{Nphen})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ : игольчатые кристаллы **7** и призматические **8**. В дальнейшем соединение **8** селективно выделено при проведении реакции, исходя из протонированной формы аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  (табл. 1; реакция 4).

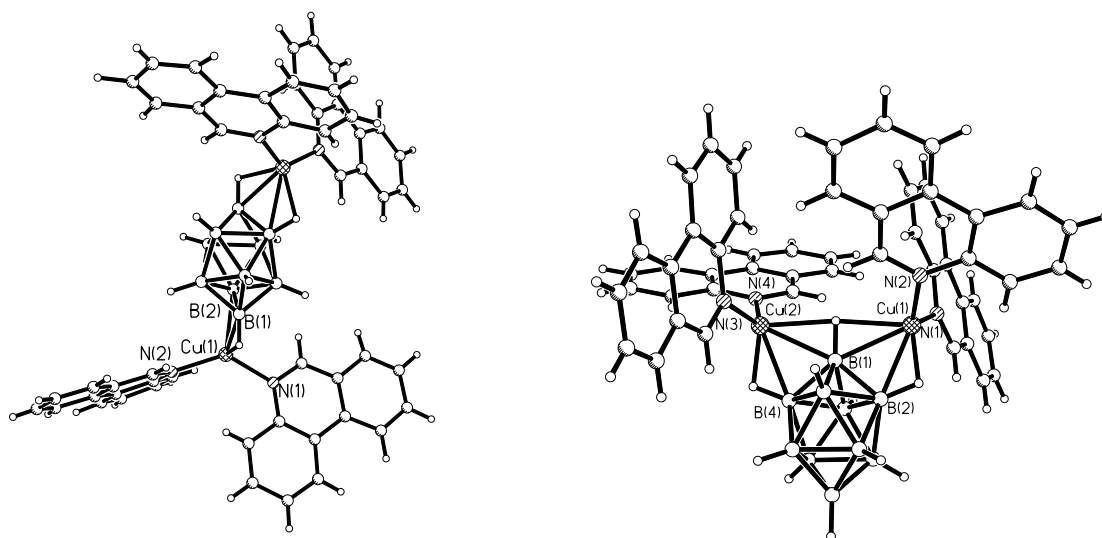
**Таблица 1.** Схемы получения комплексов Cu(I) с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и фенантридином.

| № реакции | Реагенты                                                                                 | Продукты реакции                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3         | $\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} + 4(9\text{Nphen}) + \text{CH}_3\text{CN}$        | Продукт <b>1</b> (60%) смесь энантиомеров 1-2, 7(8)-10 $[\text{Cu}_2(9\text{Nphen})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^*(\mathbf{7})$<br>Продукт <b>2</b> (20%) 1-2, 1-4 $[\text{Cu}_2(9\text{Nphen})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^*(\mathbf{8})$ |
| 4         | $\text{CatB}_{10}\text{H}_{11} + 2\text{CuCl} + 4(9\text{Nphen}) + \text{CH}_3\text{CN}$ | Продукт <b>2</b> (75%) 1-2, 1-4 $[\text{Cu}_2(9\text{Nphen})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^*(\mathbf{8})$                                                                                                                                    |

$\text{Cat}^+ = \text{Ph}_4\text{P}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+, (\text{NaphCH}_2)\text{Ph}_3\text{P}^+$ ; (\*) - в продуктах 1 и 2 сольватированные молекулы растворителя (**1** · 2CH<sub>3</sub>CN и **2** · 0.85CH<sub>3</sub>CN) не указаны.

Согласно данным РСА в комплексах **7** и **8** окружение атомов Cu(I) состоит из двух групп ВН, образующих трехцентровые двухэлектронные (3с2е) связи CuHB и атомов N двух молекул (9*Nphen*). Комплексы **7** и **8** - позиционные изомеры, различающиеся типами ребер аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ , участвующих в координации к атомам Cu(I). В комплексе **7** (рис. 2а) анион  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  координируется апикальными ребрами В(1)-В(2) и В(8)-В(10) противоположных апикальных вершин полиэдра. В комплексе **8** (рис. 2б) наблюдается координация аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  ребрами В(1)-В(2) и В(1)-В(4), имеющими общую апикальную вершину В(1).

В **7** связи Cu-B(H) с апикальными атомами бора обоих ребер немного короче связей с экваториальными атомами (Cu(1)-B 2.219(4) и 2.244(4) Å; Cu(2)-B 2.253(4) и 2.280(4) Å). В **8** связь атомов Cu(I) с обобществленным апикальным атомом B(1) (2.316(3) и 2.313(3) Å) существенно длиннее связей с экваториальными атомами бора (2.215(4) и 2.245(4) Å). Таким образом, на примере комплексов **7** и **8** охарактеризован новый позиционный изомер 1-2, 7(8)-10, расширяющий ряд известных изомеров  $[M_2(L)_4B_{10}H_{10}]$  (ранее были охарактеризованы позиционные изомеры Cu(I) и Ag(I): 1-2, 1-4; 1-2, 6(9)-10 и 1-2, 3-7(5-8) [1, 2]).



а)

б)

**Рис. 2.** Строение изомеров 1-2, 7(8)-10 (**7**) (а) и 1-2, 1-4 (**8**)  $[Cu_2(9Nphen)_4B_{10}H_{10}]$  (б).

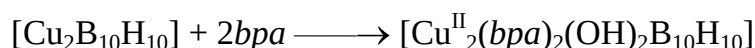
Различия в строении изомеров **7** и **8** отражается в ИК-спектрах. В спектрах обоих комплексов присутствуют как полосы  $\nu(BH)$  «свободных» ВН-групп, так и координированных к атому Cu(I). В ИК-спектре комплекса **7** проявляется слабая уширенная полоса в интервале 2314-2179  $cm^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\nu(BH)_{MNB}$  ВН-групп, участвующих в 3с2е взаимодействиях CuNB. В ИК-спектре комплекса **8** наблюдаются две уширенные полосы средней интенсивности  $\nu(BH)_{MNB}$  с максимумами около 2230 и 2386  $cm^{-1}$ .

**г) взаимодействие с 2,2'-бипиридиламином.** Для наиболее реакционноспособного среди используемых мягких оснований *бра* реакция окисления  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ , протекающая в  $CH_3CN$  при комнатной температуре на воздухе, носит ярко выраженный характер и сопровождается последовательным изменением окраски реакционного раствора. В конечном итоге раствор приобретает глубокий зеленый цвет, и из него кристаллизуется

<sup>1</sup> В.В. Дроздова, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова и др. // Доклады академии наук. 2008. Т.418. №4. С.489.

<sup>2</sup> В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова и др. // Доклады академии наук. 2011. Т.437. №3. С.341.

продукт  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**9**) (строение комплекса **9** описано ниже в разделе (III.2.3.) (схема 5):

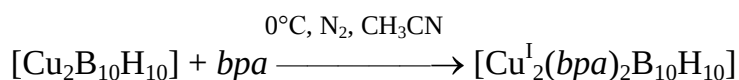


Наличие в реакционном растворе аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  – восстановителя не останавливает процесс окисления Cu(I), который инициируется введением в реакцию бидентатного *bpa*. Яркие выраженные изменения окраски реакционного раствора свидетельствуют в пользу протекания целого ряда превращений в системе  $[\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}] / \text{bpa} / \text{CH}_3\text{CN}$ , которые сопровождают процесс комплексообразования и соответствуют наличию промежуточных продуктов реакций, которые не удается выделить в данных условиях. В дальнейшем были подобраны условия выделения большинства продуктов этой реакции (таблица 2).

**Таблица 2.** Продукты реакции  $[\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  с *bpa* в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в зависимости от условий.

| № реакции | Условия                         | Продукты                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5         | на воздухе, $t_{\text{комн.}}$  | $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ( <b>9</b> )                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 6         | бокс, азот, $0^\circ\text{C}$   | $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{bpa})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>10</b> )                                                                                                                                                                                                                                  |
| 7         | на воздухе, $-20^\circ\text{C}$ | $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpa})_2(\text{NCCCH}_3)_2](2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bpa})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ( <b>19</b> )<br>$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> )<br>$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ( <b>9</b> ) |

Комплекс Cu(I) с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и *bpa* удалось выделить по реакции 6 в боксе в атмосфере азота при  $0^\circ\text{C}$ . Отсутствие кислорода воздуха и снижение температуры реакции привело к тому, что первоначально образующаяся желтая окраска реакционного раствора сохранялась в течение долгого периода времени, а из раствора в боксе были выделены кристаллы желтого цвета, соответствующие комплексу меди(I) состава  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{bpa})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**10**) (схема 6):

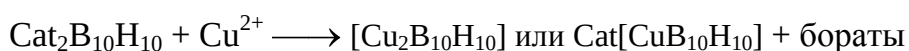


Комплекс **10** диамагнитен и представляет собой типичный комплекс меди(I) с *κ*-оклоза-декаборатным анионом и органическим лигандом, в котором координация аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  к атомам Cu(I) осуществляется за счет трехцентровых связей (CuHB). В ИК-спектре **10** помимо полосы валентных колебаний «свободных» связей В-Н с максимумами при 2536, 2523, 2514, 2478, 2459, 2434 и  $2419\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса средней интенсивности при  $2124\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей  $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$ . ИК-спектр **10** в области валентных колебаний  $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$  находится в соответствии со спектрами комплексов **5-8**, строение которых определено методом РСА и описано выше.

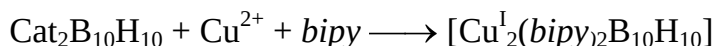
### III.2. Синтез и строение комплексов меди(II) с $B_{10}H_{10}^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L

При разработке методики синтеза комплексов меди(II) с *клозо*-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами учитывались следующие обстоятельства:

- прямой синтез искомых соединений, исходя из солей меди(II), невозможен, поскольку наличие в реакционном растворе солей меди(II) и аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ , проявляющего восстановительные свойства, приводит к окислительно-восстановительной реакции, в результате которой образуются комплексы меди(I) состава  $[Cu_2B_{10}H_{10}]$  или  $Cat[CuB_{10}H_{10}]$  и продукты частичной деградации аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  [3] (схема 7):



- присутствие в реакционном растворе объемного органического лиганда, например, 2,2'-бипиридила также не позволяет получать искомые соединения, поскольку и в этом случае наблюдается окислительно-восстановительная реакция и образование комплекса  $[Cu^I_2(bipy)_2B_{10}H_{10}]$  5, состав и строение которого описаны в разделе III.1 (схема 8):



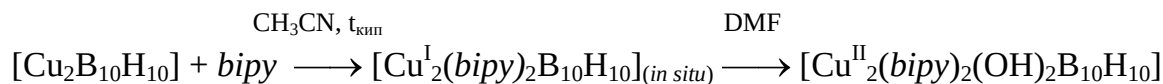
- не представляется возможным и прямое окисление декагидро-*клозо*-декаборатодимеди(I)  $[Cu_2B_{10}H_{10}]$  при использовании DMF или DMSO в качестве растворителей, поскольку наблюдается окисление аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  с его частичной деградацией и восстановление  $Cu^I \rightarrow Cu^0$ .

Учитывая эти факты, получение комплексов Cu(II) проводили окислением Cu(I) до Cu(II) в реакционных растворах, содержащих соответствующие комплексы  $[Cu^I_2(L)_2B_{10}H_{10}]$ , *in situ*. Реакции проводили в  $CH_3CN$  при температуре кипения растворителя с последующим добавлением в реакционный раствор DMF или DMSO в соотношении 1:1. В отсутствие DMF или DMSO в ацетонитрильном растворе реакция окисления  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$  протекает частично и наблюдается выделение гетеровалентных комплексов Cu(I,II), их строение описано ниже в разделе III.3. По предложенной методике выделены комплексы меди(II) с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами различного состава и строения.

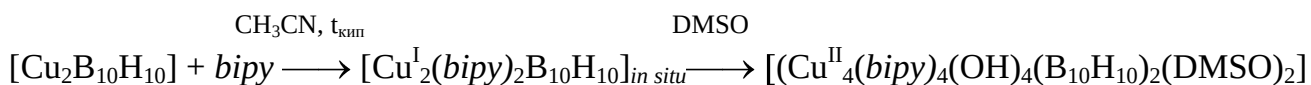
#### III.2.1. Би- и тетраядерные комплексы меди(II) с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ и *bipy*

Биядерный комплекс Cu(II) состава  $[Cu^{II}_2(bipy)_2(OH)_2B_{10}H_{10}]$  (11) получен по предложенной выше методике с добавлением DMF в реакционный раствор (схема 9):

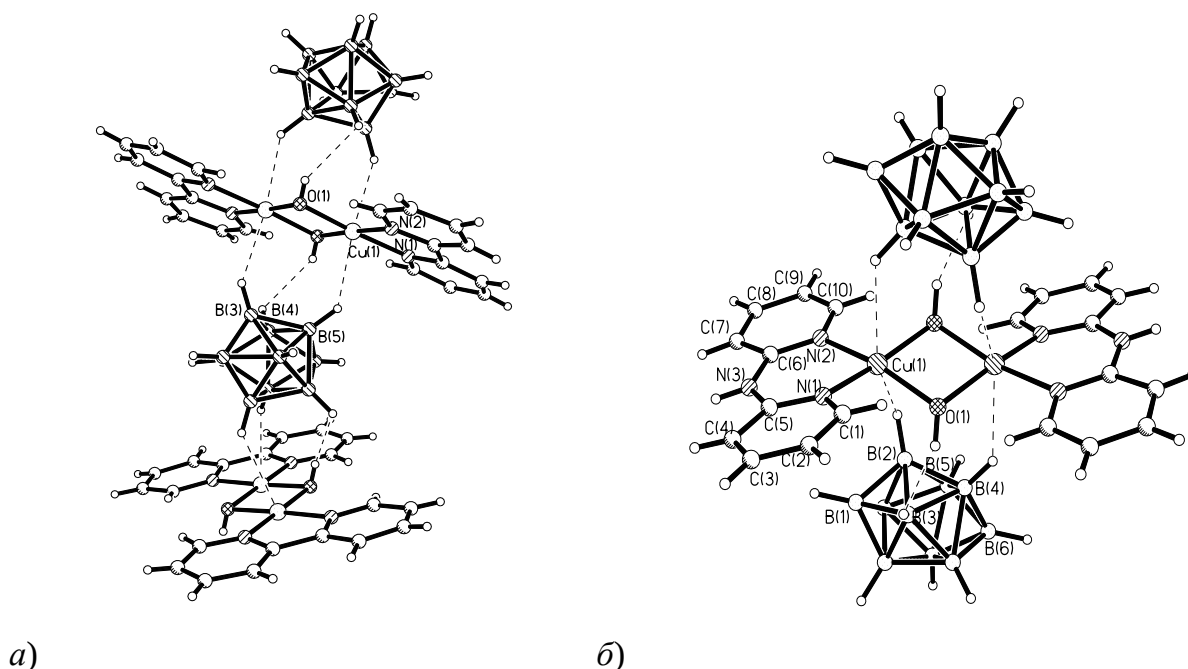
<sup>3</sup> Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, К.А. Солнцев и др. //Журнал неорганической химии. 1993. Т.38. №1. С.38



Тетраядерный комплекс  $\{[(\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4)[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2(\text{DMSO})_2]\}$  (**12**) получен аналогичным методом, соотношение  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{DMSO} = 1:1$  (схема 10):



Строение комплексов **11** (рис. 3а) и **12** (рис. 4) определено методом РСА, монокристаллы соединений выделены из смеси  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ , соответственно. Комплексные катионы в соединениях **11** и **12** представляют собой одну или две палубы  $[\text{Cu}^{\text{II}}_n(\text{OH})_n(\text{bipy})_n]^{n+}$  ( $n = 2, 4$ ) соответственно.



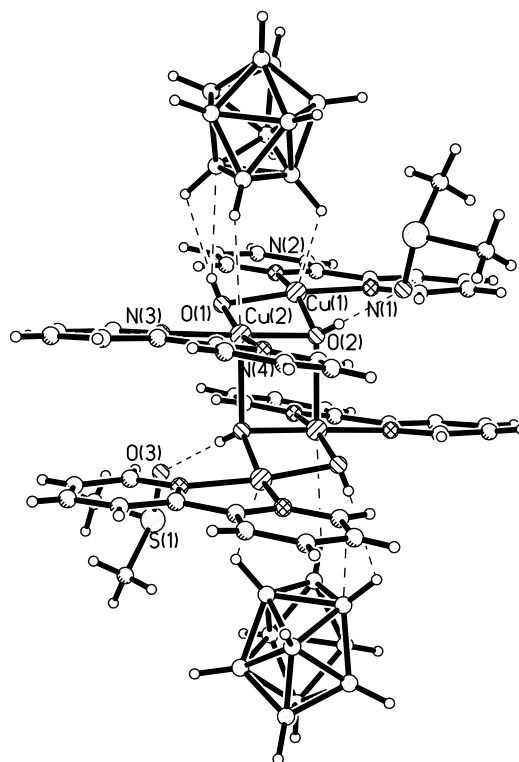
**Рис. 3.** Фрагменты кристаллических структур комплексов  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_n$  **11** (а) и  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_n$  **9** (б).

В палубах окружение каждого атома меди(II) образовано атомами азота бидентатной молекулы *bipy* и двумя или тремя мостиковыми ОН-группами, которые формируют квадрат (**11**) или тетрагональную пирамиду (**12**). Анионы  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  участвуют во взаимодействиях с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  через атомы водорода ВН-групп полиэдра с образованием удлинённых связей  $\text{Cu}^{2+} \dots \text{H}(\text{B})$ . В структуре **11** за счет этих взаимодействий катионы и анионы объединяются в полимерные цепочки.

Кристаллы **12** построены из тетраядерных комплексных катионов  $[\text{Cu}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4]^{4+}$ , анионов  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и молекул DMSO (рис. 4). Комплексный катион имеет двухпалубное строение Z-типа.

Атомы Cu(1) и Cu(2) имеют уплощенное окружение из двух атомов азота и двух атомов кислорода, характеризующееся средним отклонением атомов от их средней плоскости 0.095 и 0.104 Å и двугранным углом между плоскостями CuNN и CuOO 18.2° и 13.2° соответственно. Координацию атомов Cu(1) и Cu(2) до 4+1 дополняют атом H(8B) полиэдрического аниона и атом O(2)' второй части комплекса соответственно. Аксиальная связь Cu(2)–O(2)' (2.332(1) Å) удлинена по сравнению с экваториальными связями Cu–O (1.922–1.946(1) Å). Длина связи Cu(1)–H(2B) равна 2.22(2) Å. Атомы Cu(1) и Cu(2) образуют удлинённые аксиальные контакты (Cu(1)...N(4)' 3.123 Å и Cu(2)...H(1B) 2.86(2) Å. В комплексном катионе проявляются π–π взаимодействия между перекрывающимися молекулами *bipy*. Совокупность взаимодействий объединяет элементы структуры в супрамолекулярные ассоциаты  $[(\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMSO})_2)]$ .

В ИК-спектрах комплексов **11** и **12** присутствуют интенсивная уширенная (**11**) или расщепленная (**12**) полоса валентных колебаний «свободных» ВН-групп,  $\nu(\text{ВН})$  в интервале 2500–2400  $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие полос валентных колебаний  $\nu(\text{ВН})_{\text{МНВ}}$  в интервале 2350–2100  $\text{см}^{-1}$  предполагает отсутствие трехцентровых связей CuНВ в комплексах. Кроме того, в ИК - спектрах соединений **11** и **12** проявляются полосы, соответствующие колебаниям координированных молекул *bipy* в интервале 1605–700  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах комплексов **11** и **12** также проявляется узкая полоса средней интенсивности валентных колебаний  $\nu(\text{ОН})$  гидроксо-групп  $\sim 3495 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

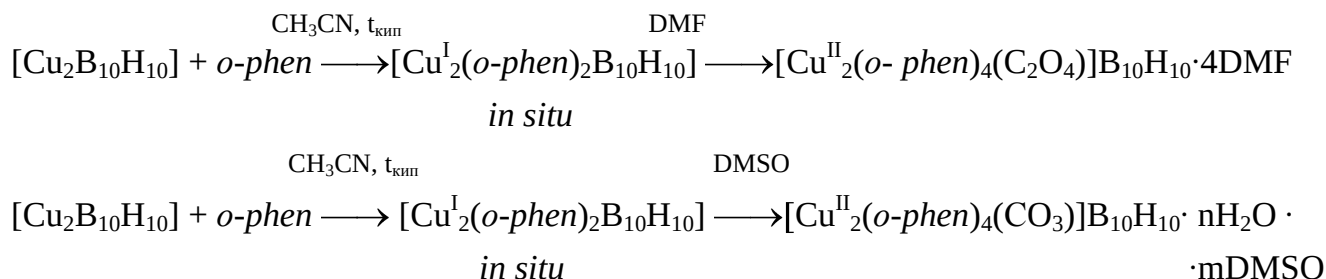


**Рис. 4.** Строение комплекса  $[(\text{Cu}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMSO})_2)]$  **12**.

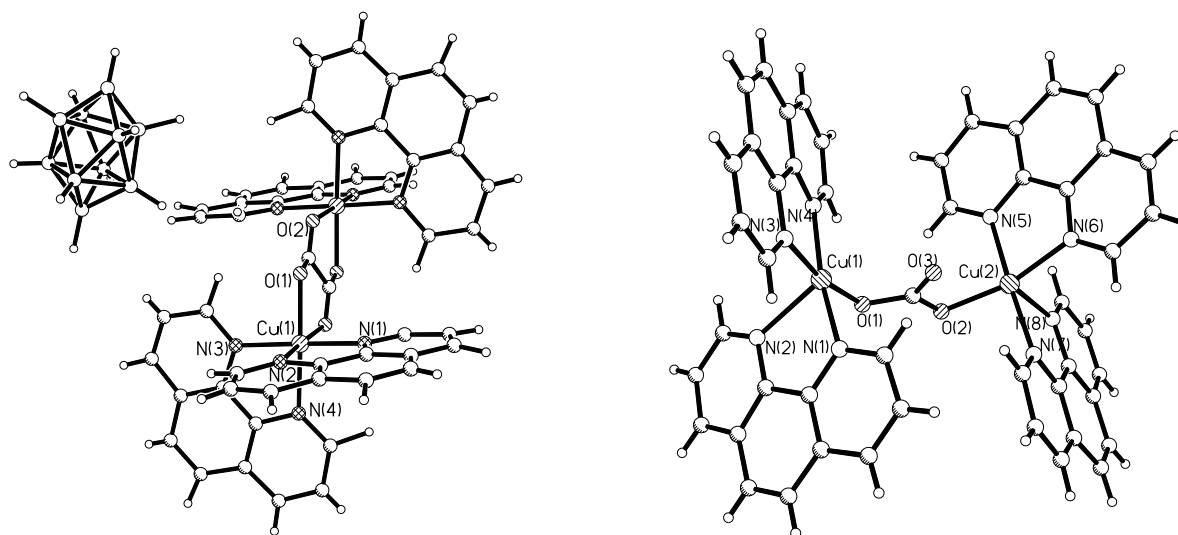
### III.2.2. Биядерные комплексы меди(II) с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и *o-phen*

В качестве стартового соединения в синтезе комплексов меди(II) с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и *o-phen*, по аналогии с вышеописанными превращениями, использовали комплекс

состава  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(o\text{-phen})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**6**). Окисление последнего проводили по методике, описанной в **III.2**. Добавление в реакционный раствор DMF или DMSO привело к образованию комплексов  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(o\text{-phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot 4\text{DMF}$  (**13**) и  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(o\text{-phen})_4(\text{CO}_3)]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{DMSO}$  (**14**) соответственно (схема **10** и **11**):



Методом PCA определено строение комплексов **13** и **14**. Окружение каждого атома меди(II) в комплексах **13** и **14** (рис. 5а и 5б соответственно) образовано атомами азота двух бидентатных молекул *o*-phen и атомами кислорода соответствующих лигандов  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  и  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . В комплексе **13**, полученном из DMF, роль мостика выполняет оксалат-ион; в комплексе **14**, выделенном из DMSO, - анион  $\text{CO}_3^{2-}$ . Клозо-декаборатный анион в обоих соединениях располагается во внешней сфере.



а)

б)

**Рис. 5.** Строение комплексов  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(o\text{-phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot 4\text{DMF}$  **13** (а) и  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(o\text{-phen})_4(\text{CO}_3)]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{DMSO}$  **14** (б) (молекулы растворителей не указаны).

В ИК-спектре комплекса **13** присутствуют интенсивная полоса валентных колебаний  $\nu(\text{BH})$  «свободных» ВН-групп при 2498 и 2432  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие в спектре, помимо полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  молекулы DMF, полосы  $\nu(\text{CO})$   $\text{COO}^-$  - группы при 1414  $\text{cm}^{-1}$  средней интенсивности характерно для соединений, содержащих в своем составе мостиковые оксалат-ионы. В интервале 1600-700  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается полный набор полос колебаний

гетероциклов молекул (*o-phen*). Следует отметить, что образование в комплексе **13** оксалат-иона, вероятно, обусловлено первоначальным основным гидролизом DMF в данных условиях. Наличие в комплексе **14** мостиковой карбонатной группы соответствует полоса валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  с максимумом при  $1440 \text{ см}^{-1}$ .

### III.2.3. Биядерные комплексы меди(II) с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и *bpa*

Для 2,2'-бипиридиламина процесс образования комплекса меди(II) с высоким выходом протекает при комнатной температуре в ацетонитриле (схема 5). По данным РСА для монокристалла, выделенного из реакционного раствора, комплекс  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**9**) построен из димерных катионов  $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{OH})]_2^{2+}$  и анионов  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ . Фрагмент структуры **9** показан на рис. 3б. Комплексный катион имеет уплощенное центросимметричное строение. Расстояние  $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(1')$  в димере составляет  $2.9180(14) \text{ \AA}$ . Окружение атома  $\text{Cu}(\text{II})$  в форме искаженного квадрата образуют два атома N молекулы *bpa* и атомы O двух групп  $\text{OH}^-$ . Среднее отклонение атомов N(1), N(2), O(1) и O(1') от их средней плоскости составляет  $0.258 \text{ \AA}$ , двугранный угол между плоскостями  $\text{Cu}(1)\text{N}(1)\text{N}(2)$  и  $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{O}(1')$  равен  $22.2^\circ$ . Атомы H(2) и H(4) аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  образуют с атомами  $\text{Cu}(\text{II})$  катиона контакты длиной  $2.73$  и  $2.63 \text{ \AA}$ , достраивая координацию атома  $\text{Cu}(\text{II})$  до  $4+2$ . Взаимодействия  $\text{Cu}\dots\text{H}(\text{B})$  объединяют катионы и анионы в цепочки.  $\text{OH}$ -группы катиона участвуют во взаимодействиях  $\text{OH}\dots\text{H}(\text{B})$  внутри цепочки [ $\text{H}(1\text{O})\dots\text{H}(3)$   $1.85$ ,  $\text{H}(1\text{O})\dots\text{B}(3)$   $2.42 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}(1)\text{H}(1\text{O})\text{H}(3)$   $159^\circ$ ,  $\text{O}(1)\text{H}(1\text{O})\text{B}(3)$   $150^\circ$ ]. Группы N(3)H(3) молекул *bpa* вовлечены во взаимодействия с группами B(6)H(6), которые формируют в структуре **9** слои.

Следует отметить, что по методике, описанной в разделе III.2, комплекс меди(II) с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и фенантридином (*9Nphen*) выделить не удалось.

### III.3. Синтез и строение гетеровалентных комплексов с $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами

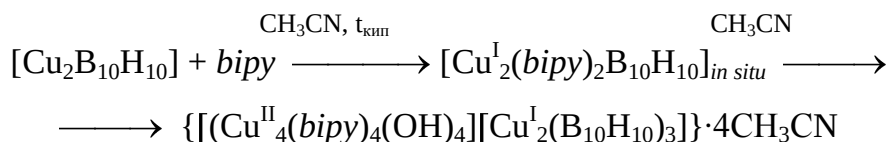
При разработке методики синтеза комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  в присутствии азагетероциклических лигандов было обнаружено, что процесс окисления  $\text{Cu}(\text{I})$  до  $\text{Cu}(\text{II})$  в стартовых комплексах  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  носит ступенчатый характер и протекает через стадию образования гетеровалентных комплексов меди(I,II).

#### III.3.1. Гетеровалентный комплекс $\text{Cu}(\text{I,II})$ с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и *bipy*

Гетеровалентный комплекс  $\{[(\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4)[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]]\} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (**15**) получен при взаимодействии  $\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  с *bipy* в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Реакцию проводили на воздухе при температуре кипения растворителя с последующим изотермическим упариванием



(схема 12):



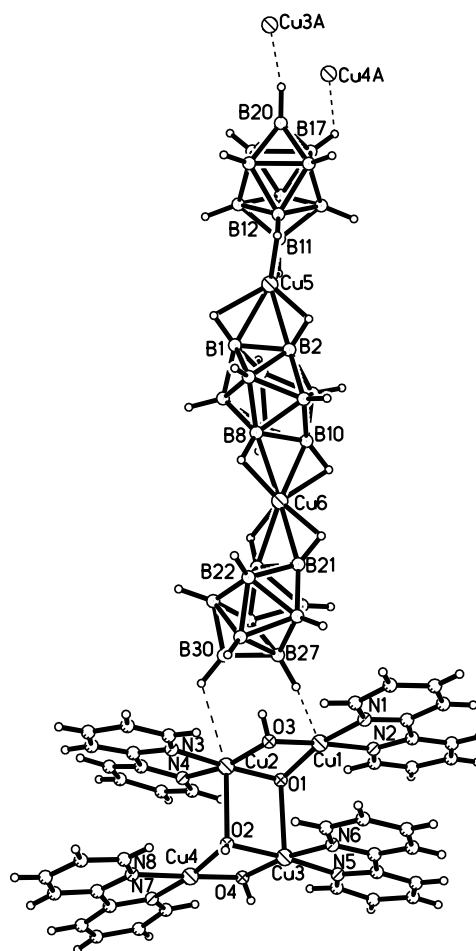
Совокупность таких факторов, как температура реакции, наличие кислорода воздуха и присутствие в реакционном растворе органического основания, приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции, в результате которой Cu(I) частично окисляется до Cu(II). Соединение **15** выделено из реакционного раствора в виде мелких синих кристаллов и охарактеризовано методами элементного анализа, ИК- спектроскопии и РСА при 150 К.

Фрагмент кристаллической структуры **15** показан на рис.6.

Кристаллы **15** построены из комплексных катионов  $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4]^{4+}$ , анионов  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$  и молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Анион  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$  представляет собой линейный олигомер, в котором оба атома меди(I) образуют по две трехцентровые связи (CuHB) с центральным и концевым анионами  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  (Cu(5,6)-B(H) 2.139-2.205(8), Cu(5,6)-H(B) 1.69-2.01 Å). Комплексный катион  $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4]^{4+}$  имеет двухпалубное строение. В окружение каждого иона  $\text{Cu}^{2+}$  входит бидентатная молекула *bipy* и две или три мостиковые 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<sup>II</sup>-O в квадратах, образованных атомами Cu(1,4) и атомами Cu(2,3) - в основаниях пирамид, находятся в интервалах 1.909-1.956(4) и 1.921-1.986(4) Å, соответственно. Апикальные атомы О удалены от атомов Cu(2,3) на 2.342(4) и 2.384(4) Å. Группы ВН концевых анионов  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  олигомера  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$  достраивают координацию атомов Cu(1,4) до квадратной пирамиды (4+1) (Cu...B(H)



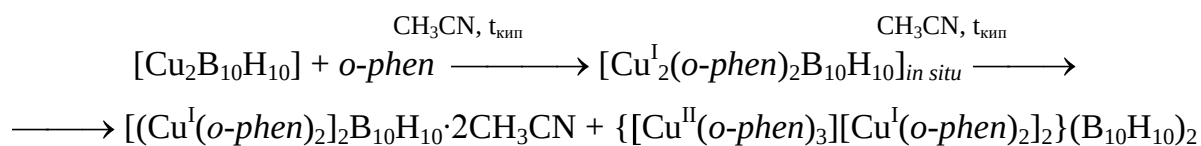
**Рис. 6.** Фрагмент структуры  $\{[(\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4)[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} (\mathbf{15})$ .

3.089(7) и 3.175(7), Cu...N(B) 2.17 и 2.33 Å), а атомов Cu(2,3) - до квадратной бипирамиды (4+1+1) (Cu...N(B) 3.485(8) и 3.364(7), Cu...N(B) 2.91 и 2.54 Å). В **15** взаимодействия Cu<sup>II</sup>...N(B) объединяют катионы [Cu<sup>II</sup><sub>4</sub>(bipy)<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> и анионы [Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> в цепочки. В свою очередь, концевые ВН-группы олигомера связывают металлоцентры, образуя мостики Cu<sup>II</sup>...B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>-Cu<sup>I</sup>. В комплексе **15** впервые выделен анион [Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> в виде линейного олигомера. В комплексах состава Cat[CuB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] [3], изученных ранее, катионы Cu<sup>I</sup> и полиэдрические анионы B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> формируют бесконечные цепочки [CuB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>.

В ИК-спектре **15** в области валентных колебаний связей В-Н присутствуют интенсивная полоса ν(BH) при 2486 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям “свободных” ВН-групп и две уширенные полосы средней интенсивности ν(BH)<sub>МНВ</sub> ~ 2360 и 2150 см<sup>-1</sup>, отражающие наличие в структуре комплексного аниона [Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> трехцентровых связей (CuHB). В интервале 1628-700 см<sup>-1</sup> наблюдается полный набор полос, характеризующих колебания молекул 2,2'-бипиридила. Присутствие в спектре узкой полосы средней интенсивности ν(OH) при 3373 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии в комплексе гидроксо-групп, а низкое значение полосы данного колебания соответствует их мостиковому состоянию.

### III.3.2. Гетеровалентный комплекс Cu(I,II) с B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> и *o-phen*

Гетеровалентный комплекс меди с анионом B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> и *o-phen* состава {[Cu<sup>II</sup>(*o-phen*)<sub>3</sub>][Cu<sup>I</sup>(*o-phen*)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub> (**17**) получен из системы Cu<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> / *o-phen* / CH<sub>3</sub>CN при температуре кипения растворителя с последующим изотермическим упариванием на воздухе (схема 13):

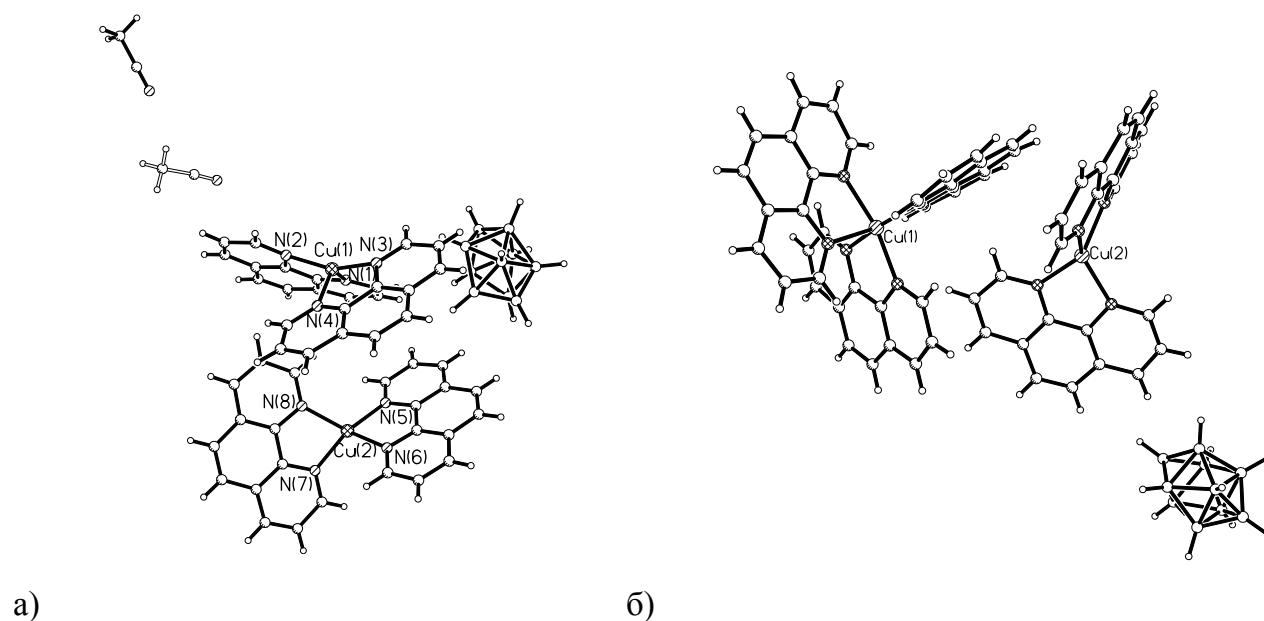


В ходе реакции выделено два продукта: комплекс Cu(I) [(Cu<sup>I</sup>(*o-phen*)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (**16**) и гетеровалентный комплекс Cu(I,II) (**17**). Следует отметить, что соединение **16** можно рассматривать, как интермедиат реакции окисления, поскольку конечное соединение **17** в своем составе содержит фрагмент [Cu<sup>I</sup>(*o-phen*)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

В ИК-спектре комплекса **16** внешнесферному состоянию аниона B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> соответствует интенсивная полоса с двумя максимумами ν(BH)<sub>ап.</sub> и ν(BH)<sub>экв.</sub> при 2489 и 2442 см<sup>-1</sup>, соответственно.

Аналогичная картина наблюдается и в ИК-спектрах солей щелочных металлов с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$ . Методом РСА определено строение монокристаллов **16** и **17**.

Соединение **16** построено из комплексных катионов  $[(Cu^I(o-phen)_2)_2]^+$ , аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и сольватированных молекул  $CH_3CN$ . Квадратное окружение атомов  $Cu(I)$  образуют атомы азота двух молекул *o-phen*, анион  $B_{10}H_{10}^{2-}$  находится во внешней сфере комплекса (рис. 7а). Соединение **17** построено из комплексных катионов  $[Cu^{II}(o-phen)_3]^+$ ,  $[(Cu^I(o-phen)_2)_2]^+$  и аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ . Квадратную координацию атомов  $Cu(I)$  образуют атомы азота двух молекул *o-phen*, октаэдрическое окружение  $Cu(II)$  – атомы азота трех молекул *o-phen*, анион  $B_{10}H_{10}^{2-}$  находится во внешней сфере комплекса (рис. 7б).



**Рис. 7.** Строение комплексов  $[(Cu^I(o-phen)_2)_2]B_{10}H_{10} \cdot 2CH_3CN$  **16** (а) и  $\{[Cu^{II}(o-phen)_3][Cu^I(o-phen)_2)_2]\}(B_{10}H_{10})_2$  **17** (б).

Следует отметить, что охарактеризованные в работе комплексы **15** и **17** являются первыми представителями гетеровалентных координационных соединений переходных металлов с кластерными анионами бора  $B_nH_n^{2-}$ .

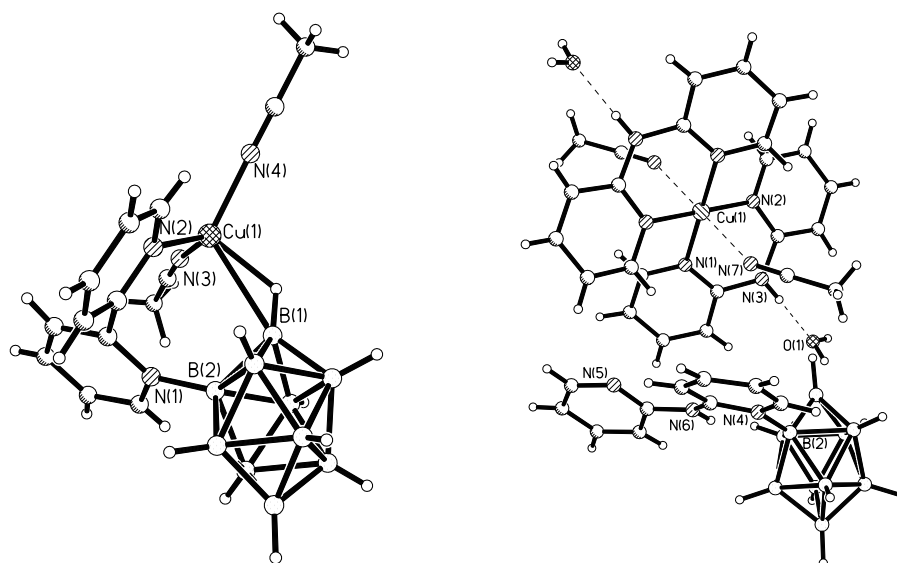
#### III.4. Комплексные соединения $Cu(I)$ и $Cu(II)$ с замещенными производными *клозо*-декаборатного аниона $(2-B_{10}H_9L)^-$ и лигандами $L$ ( $L = bipy, bra$ )

Интересной особенностью рассмотренных процессов является образование в ходе реакций замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона  $(2-B_{10}H_9L)^-$ . Замещенные производные  $(2-B_{10}H_9L)^-$  выделяются из системы  $[Cu_2B_{10}H_{10}]/L(bipy, bra)/CH_3CN$  в составе комплексных соединений меди(I) или меди(II) с невысоким выходом наряду с комплексами меди(II) с незамещенным анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$ .

В роли заместителя выступают азагетероциклические лиганды, участвующие в реакции комплексообразования.

Для *bipy* реакцию проводили на воздухе при комнатной температуре, а в случае *bpa* (в силу его более высокой химической активности в данных условиях) на воздухе при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; выход целевого продукта достигал 30%. В результате выделены замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона со связью В-N в составе моноядерных комплексов меди  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2(2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bipy})]$  (**18**) и  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpa})_2(\text{NCCH}_3)_2](2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bpa})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (**19**).

Комплексы **18** и **19** охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектроскопии (ЯМР  $^{11}\text{B}$  для **18** (DMF):  $\delta(\text{B1}) = 3,00$  м.д. (1д),  $\delta(\text{B10}) = -1,00$  м.д. (1д),  $\delta(\text{B2}) = -10,00$  м.д. (1с),  $\delta(\text{B4,7,8}) = -23,01$  м.д. (3д),  $\delta(\text{B3,5,6,9}) = -25,02$  м.д. (4д); для **19** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta(\text{B1}) = 3,36$  м.д. (1д),  $\delta(\text{B10}) = 0,28$  м.д. (1д),  $\delta(\text{B2}) = -17,90$  м.д. (1с),  $\delta(\text{B4,7,8}) = -23,40$  м.д. (3д),  $\delta(\text{B3,5,6,9}) = -25,80$  м.д. (4д)). Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  обоих соединений соответствуют спектру «классического» монозамещенного производного  $(2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{L})^-$ .



а) **Рис. 8.** Строение комплексов  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)_2(2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bipy})]$  (**18**) (а) и  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpa})_2(\text{NCCH}_3)_2](2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bpa})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (**19**) (б).

Методом РСА установлено строение монокристаллов **18** и **19**. В комплексе **18** замещенное производное аниона  $(2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bipy})^-$  представляет собой бидентатно координированный лиганд. Тетраэдрическое окружение атома  $\text{Cu}(\text{I})$  образуют два атома азота N молекул ацетонитрила ( $\text{Cu-N}(3,4)$  1.995(3) и 1.976(3) Å), атом азота N(2) заместителя *bipy* ( $\text{Cu-N}(2)$  2.028(2) Å) и апикальная группа В(1)-Н(1) кластерного аниона (рис. 8а). Анион  $(2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bipy})^-$  координируется к атому  $\text{Cu}(\text{I})$  группой В(1)-Н(1) апикальной вершины полиэдра за счет образования  $3с2е$  связи ( $\text{Cu-B(H)}$  2.601(3),  $\text{Cu-}$

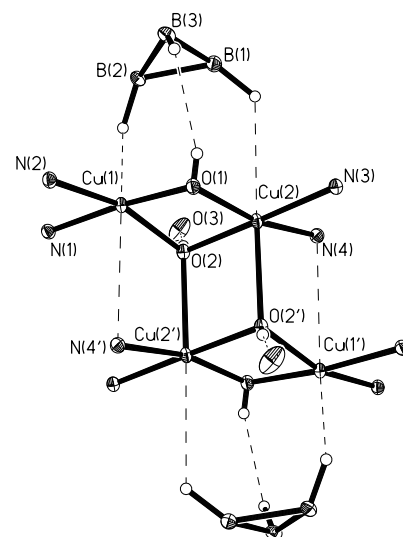
$H(B)$  1.85(3)Å, угол  $CuNB$  составляет  $123(2)^\circ$ ). В соединении **19** замещенное производное  $(2-B_{10}H_9bpa)^-$  (рис. 8б) находится во внешней сфере комплексного катиона меди(II)  $[Cu(bpa)_2(NCCH_3)_2]^{2+}$ .

В соединениях **18** и **19** гетероциклический заместитель занимает положение B2 кластерного аниона бора, образуя связь B-N через атом азота одного из пиридиновых циклов N(1) и N(4), соответственно. Следует отметить, что замещенное производное  $(2-B_{10}H_9bpa)^{2-}$ , описанное в литературе [4], образуется с *экзо*-полиэдрической связью B-C.

### III.5. Магнитные исследования тетраядерного комплекса меди(II) Z-типа с мостиковыми гидроксо-группами

При комнатной температуре спектр ЭП поликристаллического соединения  $[(Cu_4(bipy)_4(OH)_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2)]$  **12** полностью описывается спиновым гамильтонианом с трехосной анизотропией  $g$  – тензора:

$H = g_z\beta H_z S_z + g_x\beta H_x S_x + g_y\beta H_y S_y$  ( $\beta$  – магнетон Бора,  $S = 1/2$ ,  $g_z = 2.203$ ,  $g_x = 2.077$ ,  $g_y = 2.041$ ) и магнитный момент почти не меняется в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота ( $\mu_{эф} = 1.74$  и  $\mu_{эф} = 1.75$  мВ соответственно). На основании этого можно заключить, что взаимодействие между атомами меди как внутри димерного фрагмента, так и между ними мало. Согласно [5], в димерах состава  $[Cu_2(bipy)_2(OH)_2]X$ , ( $X = (NO_3)_2^{2-}, (ClO_4)_2^{2-}, C_4O_4^{2-}, SO_4^{2-}$ ) обменный интеграл  $-2J$ , характеризующий ферромагнитное взаимодействие между двумя атомами меди в димере, изменяется в диапазоне от 172 до 48  $cm^{-1}$ .



**Рис. 9.** Строение катионной части  $[(Cu_4(bipy)_4(OH)_4)]^{4+}$  Z-типа комплекса **12**.

Величину и знак обменного интеграла связывают с величиной угла  $Cu(1)OCu(2)$  в димерном фрагменте, которая находится в пределах  $95.6$ - $96.9^\circ$  [6]. Для тетраядерного комплекса **12** Z-типа (рис. 9) усредненное значение этого угла равно  $96.6^\circ$ , и в идеально плоском комплексе такая геометрия координационного узла привела бы к значительному ферромагнитному взаимодействию между атомами меди внутри димеров.

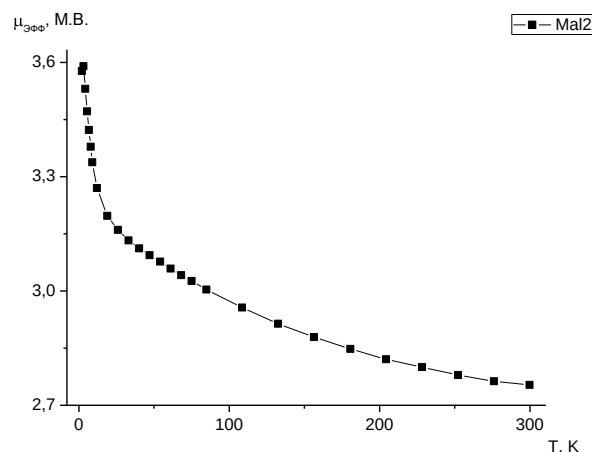
<sup>4</sup> Nachtigal C., Preetz W. // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. 1996. V.51. P.1559.

<sup>5</sup> В. Ракитин, В.Т. Калинин - Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. с. 276.

Однако имеющее место взаимодействие атомов меди димерного фрагмента с мостиковыми атомами кислорода гидроксо-групп соседнего фрагмента и молекулами DMSO в комплексе **12**, а также образование многоцентровых связей с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$  (рис. 4) деформируют плоскости  $Cu(1)O(1)O(2)Cu(2)$  и приводят к образованию линии перегиба  $O(1)-O(2)$  с углом перегиба

$13.5^\circ$ . Следует отметить, что для тетрамера кубанового типа с анионом  $PF_6^-$  [7] (угол перегиба равен  $16.5^\circ$ ), в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота ферромагнитные взаимодействия между атомами меди отсутствуют, а проявляются только ниже 50 К. Для комплекса **12** понижение температуры ниже 50 К также приводит к резкому увеличению

величины магнитного момента. На рисунке **10** представлена кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости, полученная при изменении DC-намагниченности в магнитном поле напряженностью  $H = 5000 \text{ Э}$ .



**Рис. 10.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости для  $\{[Cu^{II}_4(bipy)_4(OH)_4](B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2\}$  (**12**).

### ВЫВОДЫ:

1. Установлено влияние природы лиганда, растворителя, температуры процесса и источника *клозо*-декаборатного аниона (соли аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$  или его протонированной формы  $B_{10}H_{11}^-$ ) на ход реакций комплексообразования меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами (*bpa*, *o-phen*, *bipy* и *9Nphen*).

2. Выявлена возможность образования комплексов  $Cu^I$  состава:  $[Cu^I_2(L)_n B_{10}H_{10}]$  ( $L = bipy$ , *bpa*, *o-phen*,  $n = 2$ ; (*9Nphen*),  $n = 4$ ) в результате реакции комплексообразования в присутствии азагетероциклических лигандов, инициирующих процесс окисления  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ .

3. Впервые для  $Cu^I$  селективно выделены и охарактеризованны методом РСА позиционные изомеры: 1-2, 1-4  $[Cu^I_2(9Nphen)_4 B_{10}H_{10}]$  и 1-2, 7(8)-10  $[Cu^I_2(9Nphen)_4 B_{10}H_{10}]$ . Изомер 1-2, 7(8)-10 является новым в ряду известных.

<sup>6</sup> W.E. Hatfield // Amer. Chem. Soc., Symp. Ser. 1974. P. 108.

<sup>7</sup> J. Sletten, A. Sorensen, M. Julve and Y. Journaux // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 5054.

4. Установлено, что окисление меди  $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(I,II)} \rightarrow \text{Cu(II)}$  в комплексах  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}, \text{o-phen}$ ), полученных *in situ* носит ступенчатый характер. Определены условия образования гетеровалентных комплексов  $\text{Cu(I,II)}$  и комплексов  $\text{Cu(II)}$  с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и лигандами  $\text{L}$ .

5. По разработанным методикам выделены первые гетеровалентные комплексы меди  $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]\} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{o-phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{o-phen})_2]\}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2$ , а также в зависимости от органического лиганда, температуры процесса и используемого в реакции растворителя ( $\text{DMF}$ ,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) - моно-, би- и тетраядерные комплексы меди(II):  $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{o-phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4))\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 4\text{DMF}]$ ,  $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{o-phen})_4(\text{CO}_3))\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{DMSO}]$ ,  $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ ,  $[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{bipy})_2(\text{OH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$  и  $[(\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{bipy})_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMSO})_2)]$ .

6. Выявлена возможность образования замещенных производных аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  со связью  $\text{B-N}$   $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{L}]^-$  ( $\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}$ ) в реакциях комплексообразования, сопровождающихся окислительно-восстановительными процессами. Однозарядные замещенные производные  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{L}]^-$  выделяются в составе комплексов меди:  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCCH}_3)_2(\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{bipy})]$  или  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpa})_2(\text{NCCCH}_3)_2](\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{bpa})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ .

7. Методом РСА определено строение 20 координационных соединений и показано, что в комплексах  $\text{Cu(I)}$  координация аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  к атомам меди(I) осуществляется апикальными ребрами, гранями (для *o-phen*) или апикальным ребром и противоположной апикальной гранью полиэдра (для *bipy*) за счет образования многоцентровых связей  $\text{CuHB}$  и  $\text{Cu-B(H)}$ ; в комплексах  $\text{Cu(II)}$  катионную часть соединений образуют либо двухпалубный тетраядерный комплекс  $\text{Cu(II)}$ , либо биядерные комплексы различного строения. Взаимодействие атомов  $\text{Cu(II)}$  с анионами  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  в комплексах  $\text{Cu(I,II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  (для *bipy* и *bpa*) осуществляется через атомы водорода  $\text{BH}$ -групп полиэдра с образованием связей  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-H(B)}$ .

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. В.В. Авдеева, А.Э. Дзидова, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Первый гетеровалентный комплекс меди с 2,2'-бипиридилом и клозодекаборатным анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  // Доклады Академии Наук. 2011. Т.437. №4. С. 488.

2. А.Э. Дзидова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, О.Н. Белоусова, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Экзо-полиэдрическое замещение в анионе  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ , инициируемое окислительно-восстановительными реакциями в системе  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}\text{-L}$  ( $\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}$ ) // Доклады Академии Наук. 2011. Т.440. №3. С.351.

3. А.Э. Дзюова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Кластерные анионы бора  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{10}H_{11}^-$  в реакциях комплексообразования меди(I). Позиционные изомеры комплекса  $[Cu_2(9Nphen)_4B_{10}H_{10}]$  // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2011. №8. С. 1583.
4. А.Э. Дзюова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, А.В. Ротов, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Н.Т. Кузнецов Тетраядерный комплекс меди(II) Z-типа с мостиковыми гидроксо-группами. Синтез, строение и магнитные свойства  $[(Cu_4(bipy)_4(OH)_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2)]$  // Доклады Академии Наук. 2012. Т.442. №.1 С. 57.
5. V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, A.E. Dziova, O.N. Belousova, I.N. Polyakova, N.T. Kuznetsov. The  $B_{10}H_{10}^{2-}$  and  $B_{10}H_{11}^-$  boron cluster anions in copper (I) complex formation at the presence of phenanthridine // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 5. Heriot-Watt University, Edinburgh, UK. 2010. P.147.
6. E.A. Malinina, A.E. Dziova, V.V. Avdeeva, L.V. Goeva, I.N. Polyakova, N.T. Kuznetsov. First heterovalent copper complexes with the *closo*-decaborate anion  $B_{10}H_{10}^{2-}$  and 2,2'-bipyridyl or 2,2'-bipyridylamine // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 5. Heriot-Watt University, Edinburgh, UK. 2010. P.148.
7. А.Э. Дзюова, В.В. Дроздова, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. О взаимозамещении лигандов в комплексах меди(I) с анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  // VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров, Казань, 2009. Т.1. С.95.
8. Е.А. Малинина, А.Э. Дзюова, В.В. Дроздова, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова // Координационные соединения Cu(I), Cu(I,II) и Cu(II) с *клозо*-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами. - Сборник трудов ежегодной научной конференции-конкурса, Москва, 2010. С.35.
9. А.Э. Дзюова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // Синтез и строение комплексов Cu(I), Cu(I,II) и Cu(II) с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Суздаль, 2011. С. 44.
10. V.V. Avdeeva, A.E. Dziova, I.N. Polyakova, L.V. Goeva, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov // Mono-, bi-and tetranuclear copper(II) complexes with the  $B_{10}H_{10}^{2-}$  anion and azaheterocyclic ligands (*bipy*, *bpa* и *o-phen*). - International Meeting on Boron Chemistry IMEBORON XIV, Niagara Falls, Canada, 2011. P.193.