

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(I)
С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ
КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2023 г. С. Е. Никифорова^а, *, А. С. Кубасов^а, О. Н. Белоусова^а,
В. В. Авдеева^а, Е. А. Малинина^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

*e-mail: korolenko0110@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Изучен процесс комплексообразования меди(I) с органическими лигандами – люминофорами 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилметанимином (L^1), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^2) и 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанимином (L^3) в присутствии клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Показано, что при проведении синтеза в ацетонитриле протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием *трис*-хелатных комплексов меди(II) $[Cu^{II}L_3][B_{12}H_{12}]$. При использовании диодметана в качестве растворителя удалось стабилизировать медь в степени окисления +1, в результате получены смешанолигандные биядерные комплексы $[Cu^I_2L_2(\mu-I)_2]$, не содержащие кластерный анион. Методом РСА определены структуры комплексов $[Cu^{II}(L^1)_3][B_{12}H_{12}]$ и $[Cu^I_2(L^3)_2(\mu-I)_2]$.

Ключевые слова: координационные соединения, кластерные анионы бора, окислительно-восстановительные реакции, медь(II)

DOI: 10.31857/S0044457X2260219X, **EDN:** UEQTFW

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день основные задачи современной координационной химии связаны с получением соединений, потенциально перспективных для практического применения. Среди них особый интерес представляют комплексы *d*-элементов с бензимидазолами и их производными из-за их широкого использования в различных областях науки и техники: медицине [1–4], магнетиках [5–8], катализе [9–13], люминесценции [14–20] и т.д.

Интерес к исследованию процессов комплексообразования меди обусловлен ее способностью находиться в двух стабильных степенях окисления и переходить из одной в другую в результате окислительно-восстановительных превращений, что может помочь в получении соединений с заданными свойствами.

В работах [21, 22] показано, что при взаимодействии $CuCl$ с азгетероциклическими лигандами (*bpa*, *bipy*, *phen*) в органических растворителях происходит окисление меди $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$,

приводящее к выделению моно- или биядерных комплексов меди(II) состава $[Cu(bpa)_2Cl]Cl$, $[Cu_2(bpa)_2(CO_3)_2] \cdot H_2O$, $[Cu_2(bipy)_4(\mu-CO_3)]Cl_2 \cdot bipy \cdot H_2O$ или $[Cu_2(phen)_4(\mu-CO_3)]Cl_2 \cdot DMF \cdot H_2O$.

Известно, что кластерные анионы бора обладают восстановительной способностью [23], это позволяет предположить, что они способны перенаправить окислительно-восстановительный процесс в сторону стабилизации определенной степени окисления меди. В результате могут быть получены как комплексы $Cu(I)$ или $Cu(II)$, так и гетеровалентные соединения $Cu(I, II)$ [21, 22].

Действительно, проведение реакций комплексообразования меди(I) с органическими лигандами L , используемыми в настоящей работе, в присутствии клозо-декаборатного аниона в CH_3CN привело к образованию биядерных комплексов меди(I) $[Cu^I_2L_2[\mu-B_{10}H_{10}]]$ ($L = L^1-L^3$) [24].

В рамках исследования процесса комплексообразования металлов d^{10} с производными бензи-

мидазола – люминофорами в присутствии кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [24–26] для дальнейшего анализа изменения люминесцентных свойств при модификации органического лиганда, а также для оценки влияния природы металла и кластерного аниона на интенсивность и положение полосы эмиссии в настоящей работе изучено взаимодействие меди(І) с 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилметанимином (L^1), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^2) и 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанамином (L^3) в присутствии *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (CH_3CN , HPLS grade), дийодметан (CH_2I_2 , HPLS grade) фирмы Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. $\{(Ph_4P)Cu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ был получен по методике, описанной в [27]. Производные бензимидазола L получали по известным методикам: 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилметанимин (L^1) [28], 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол (L^2) [24], 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанимин (L^3) [25].

$[Cu^II L_3][B_{12}H_{12}]$ ($L = L^1$ (1), L^2 (2), L^3 (3)). Раствор органического лиганда L (3 ммоль) в 10 мл ацетонитрила добавляли к раствору $\{(Ph_4P)Cu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ (3 ммоль) в том же объеме растворителя. При этом наблюдали появление красно-коричневой окраски реакционного раствора. В результате изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч выпадал зеленый кристаллический осадок, который отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход комплекса 1 составил 65%, комплекса 2 – 72%, комплекса 3 – 60%.

Монокристалл комплекса $[Cu^II(L^1)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_3CN$ ($1 \cdot 2CH_3CN$) получен непосредственно из реакционного раствора. Для проведения спектральных исследований образец сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

$[Cu^II(L^1)_3][B_{12}H_{12}]$ (1). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2470, 2453; $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1614; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1585; out-of-plane(CH) 766, 741, 694.

| | C | H | N | B | Cu |
|--------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Найдено для 1, %: | 59.23; | 5.72; | 13.76; | 13.7; | 7.08. |
| Вычислено для | | | | | |
| $CuC_{45}H_{51}N_9B_{12}$, %: | 59.31; | 5.64; | 13.83; | 14.2; | 6.97. |

$[Cu^II(L^2)_3][B_{12}H_{12}]$ (2). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2490, 2459, 2430; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1596, 1571; out-of-plane(CH) 784, 748, 706.

| | C | H | N | B | Cu |
|--------------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Найдено для 2, %: | 55.18; | 5.73; | 16.16; | 12.7; | 5.98. |
| Вычислено для | | | | | |
| $CuC_{48}H_{60}N_{12}O_3B_{12}$, %: | 55.10; | 5.78; | 16.06; | 12.4; | 6.07. |

$[Cu^II(L^3)_3][B_{12}H_{12}]$ (3). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2472, 2441; $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1611; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1586; out-of-plane(CH) 747, 723, 691.

| | C | H | N | B | Cu |
|--------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Найдено для 3, %: | 65.32; | 7.13; | 10.81; | 11.7; | 5.41. |
| Вычислено для | | | | | |
| $CuC_{63}H_{81}N_9B_{12}$, %: | 65.36; | 7.05; | 10.89; | 11.2; | 5.49. |

$[Cu^I_2 L_2(\mu-I)_2]$ ($L = L^1$ (4), L^2 (5), L^3 (6)). При доавлении раствора лиганда L (3 ммоль) в 10 мл дийодметана к раствору $\{(Ph_4P)Cu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ (3 ммоль) в том же объеме CH_2I_2 наблюдали появление темно-красной окраски реакционного раствора. В ходе изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч происходило образование красного-коричневого кристаллического осадка, который отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход комплекса 4 составил 70%, комплекса 5 – 75%, комплекса 6 – 63%.

$[Cu^I_2(L^1)_2(\mu-I)_2]$ (4). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1613; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1587; out-of-plane(CH) 764, 745, 697.

| | C | H | N | Cu |
|-------------------------------|--------|-------|-------|--------|
| Найдено для 4, %: | 42.26; | 3.15; | 9.91; | 14.87. |
| Вычислено для | | | | |
| $Cu_2C_{30}H_{26}N_6I_2$, %: | 42.32; | 3.08; | 9.87; | 14.93. |

$[Cu^I_2(L^2)_2(\mu-I)_2]$ (5). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1596; out-of-plane(CH) 763, 748, 702.

| | C | H | N | Cu |
|----------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| Найдено для 5, %: | 40.88; | 3.32; | 11.82; | 13.61. |
| Вычислено для | | | | |
| $Cu_2C_{32}H_{32}N_8O_2I_2$, %: | 40.82; | 3.43; | 11.90; | 13.50. |

$[Cu^I_2(L^3)_2(\mu-I)_2]$ (6). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1614; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1602, 1582; out-of-plane(CH) 750, 722, 698.

| | C | H | N | Cu |
|-------------------------------|--------|-------|-------|--------|
| Найдено для 6, %: | 49.59; | 4.62; | 8.19; | 12.57. |
| Вычислено для | | | | |
| $Cu_2C_{42}H_{46}N_6I_2$, %: | 49.66; | 4.56; | 8.27; | 12.51. |

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур для $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1** · $2\text{CH}_3\text{CN}$) и $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (**6**)

| Соединение | $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1 · $2\text{CH}_3\text{CN}$) | $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) |
|--|--|---|
| Брутто-формула | $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{B}_{12}\text{CuN}_{11}$ | $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_6$ |
| <i>M</i> | 993.31 | 1015.73 |
| <i>T</i> , К | 150 | 150.00 |
| Сингония | Орторомбическая | Моноклинная |
| Пр. гр. | <i>Pbca</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> , Å | 19.5684(8) | 10.122(3) |
| <i>b</i> , Å | 21.6239(7) | 20.495(7) |
| <i>c</i> , Å | 24.7192(10) | 9.856(3) |
| β , град | 90 | 108.952(7) |
| <i>V</i> , Å ³ | 10459.8(7) | 1933.8(10) |
| <i>Z</i> | 8 | 2 |
| $\rho_{\text{расч}}$, г/см ³ | 1.262 | 1.744 |
| μ , мм ⁻¹ | 0.465 | 2.735 |
| <i>F</i> (000) | 4136.0 | 1008.0 |
| Излучение (λ) | MoK_α ($\lambda = 0.71073$) | MoK_α ($\lambda = 0.71073$) |
| Интервал углов 2θ , град | 4.33–54.978 | 3.974–63.812 |
| Отражение собрано | 40887 | 19298 |
| Число независимых отражений | 11826 [$R_{\text{int}} = 0.0739$, $R_{\text{sigma}} = 0.0839$] | 6014 [$R_{\text{int}} = 0.0539$, $R_{\text{sigma}} = 0.0768$] |
| Goof | 1.016 | 1.011 |
| R_1 , wR_2 по N_o | $R_1 = 0.0599$, $wR_2 = 0.1327$ | $R_1 = 0.0403$, $wR_2 = 0.0590$ |
| R_1 , wR_2 по <i>N</i> | $R_1 = 0.1111$, $wR_2 = 0.1572$ | $R_1 = 0.0935$, $wR_2 = 0.0695$ |

Определение содержания бора и меди выполнено методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Исследовали суспензии твердых образцов в вазелиновом (Aldrich) масле. Для записи спектров использовали пластинки NaCl.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристаллов получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматических дифрактометрах Bruker SMART APEX2

(комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$) и Bruker D8 Venture (комплекс $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$) (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [28]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [29]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для СН₃-групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [30]. Структуры расшифрованы и уточнены с помощью программного комплекса OLEX2 [31].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2225442 и 2225443).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучено взаимодействие меди(I) с 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилме-

танмином (L^1), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^2) и 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанимином (L^3) в присутствии *κ*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Реакцию комплексообразования меди(I) с производными бензимидазола в присутствии *κ*-додекаборатного аниона проводили в ацетонитриле, используя анионный комплекс $\{Ph_4P[Cu^I[B_{12}H_{12}]]\}_n$ в качестве исходного реагента. Установлено, что данный процесс сопровождается окислением $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$, в результате чего из реакционных растворов селективно образуются мооядерные *трис*-хелатные комплексы меди(II) $[Cu^{II}L_3][B_{12}H_{12}]$ ($L = L^1$ (1), L^2 (2), L^3 (3)) (схема 1).

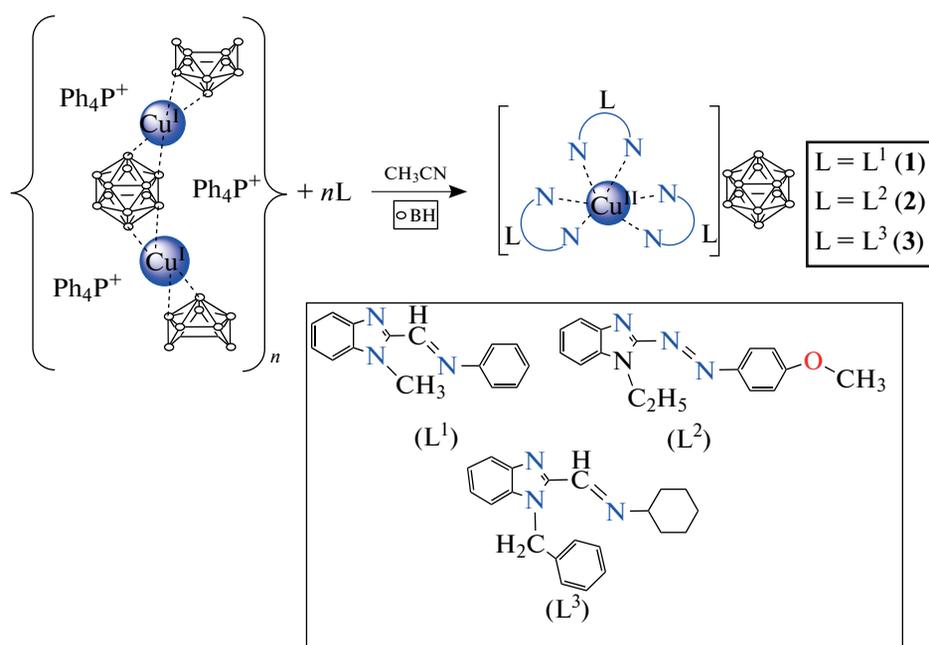


Схема 1. Синтез комплексов 1–3.

Анализируя полученный результат, можно сделать вывод, что в данном случае восстановительной способности *κ*-додекаборатного аниона недостаточно для стабилизации степени окисления меди +1. Однако именно этот факт определяет возможность образования *трис*-хелатных комплексов меди(II) $[Cu^{II}L_3][B_{12}H_{12}]$ с производными бензимидазола и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ — первых примеров подобных соединений.

Ранее нами установлено, что процесс комплексообразования меди(I) с производными бензимидазола, используемыми в настоящей работе, в отсутствие кластерных анионов бора также сопровождается окислением меди(I) до меди(II), однако при этом происходит разрыв линкерной связи $C=N$ в 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-цикло-

гексилметанимине (L^3) [33]. Следует отметить, что наличие кластерных анионов бора приводит к сохранению структуры данного лиганда, что было показано ранее для *κ*-декаборатного аниона [25], а также обнаружено для *κ*-додекаборатного аниона в настоящей работе.

В дальнейшем для стабилизации степени окисления меди +1 в системах с *κ*-додекаборатным анионом реакции комплексообразования в присутствии производных бензимидазола проводили с использованием в качестве растворителя CH_2I_2 , обладающего ярко выраженными восстановительными свойствами.

Действительно, при наличии аналогичных исходных компонентов ($\{Ph_4PCu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ и L^1-L^3) в CH_2I_2 наблюдали появление темно-красной окрас-

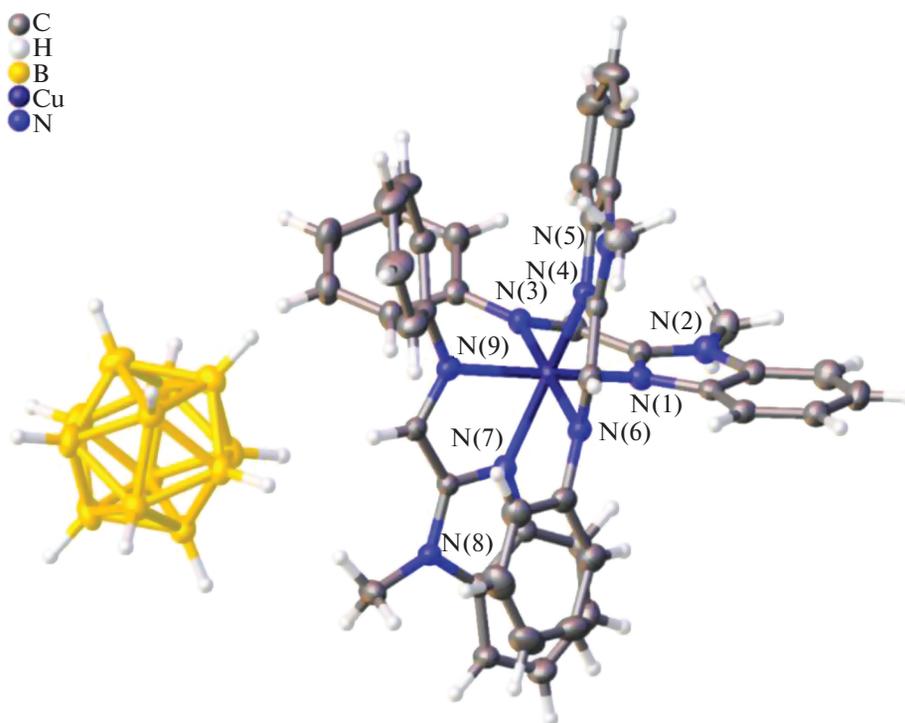


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$). Молекулы растворителя не показаны.

ки реакционного раствора, свидетельствующей о сохранении в растворе ионов меди(I). Затем в ходе изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч наблюдали образование красно-коричневых кристаллических осадков биядерных комплексов меди(I) с органическими лигандами L и мостиковыми атомами йода (схема 2).

Следует отметить, что присутствие в составе соединений йодид-ионов обусловлено природой используемого растворителя. Ранее образование

хлорид-ионов наблюдали в системе Cu(I)–bipy– $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при проведении реакции комплексообразования в CH_2Cl_2 [34]. Присутствующие в реакционных растворах заряженные галогенид-ионы, способные выступать в качестве конкурирующих лигандов, как правило, и обуславливают неучастие кластерных анионов в формировании координационных полиэдров меди, вплоть до их отсутствия в составе комплексов.

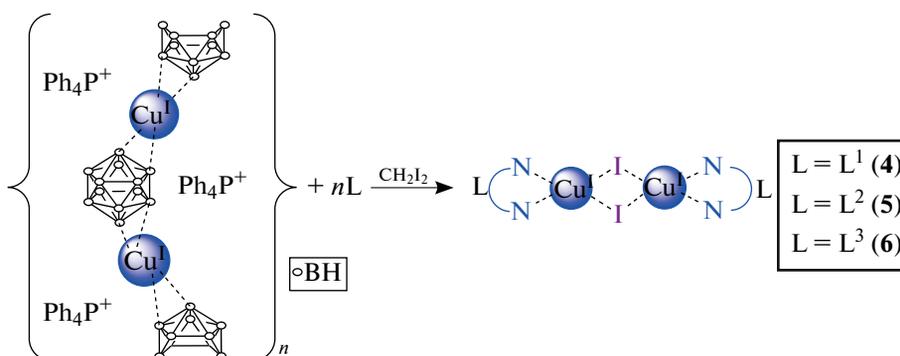


Схема 2. Взаимодействие $\{\text{Ph}_4\text{PCu}^{\text{I}}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ с органическими лигандами $\text{L}^1\text{--L}^3$ в CH_2I_2 .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в данных условиях получение комплексов меди(I) с лигандами – произ-

водными бензимидазола L и *клозо*-додекаборатным анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ не представляется возможным. В данных условиях кластерный

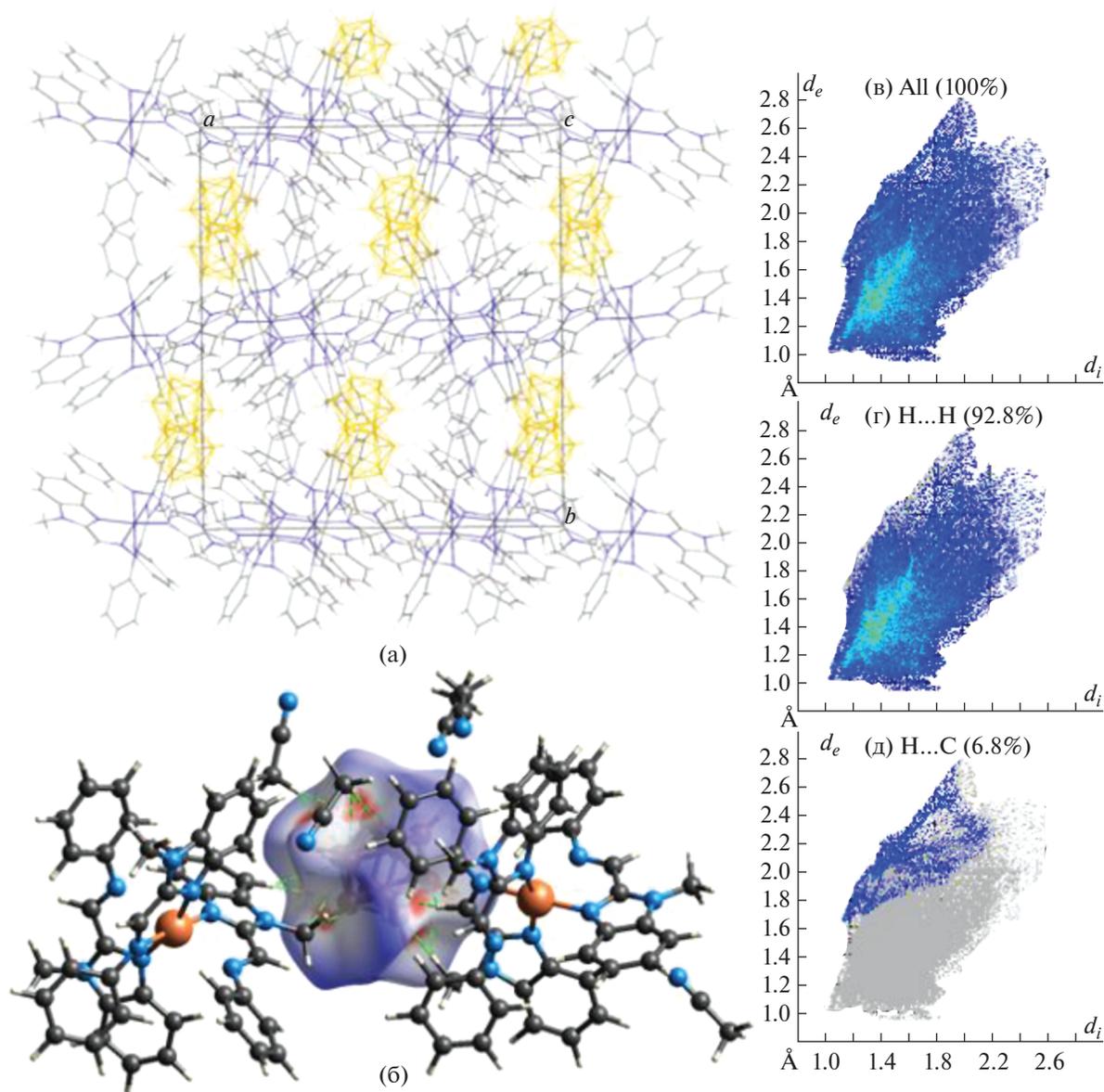


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки (а) и $d_{\text{норм}}$ поверхность Хиршфельда аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в комплексе $\mathbf{1} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (б); 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов Н...Н (г), Н...С/С...Н (д).

анион бора не может конкурировать с более “мягким” основанием – атомом йода.

Полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, в том числе для комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\mathbf{1} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) и $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) выполнено рентгеноструктурное исследование.

Кристаллографически независимая часть орторомбической элементарной ячейки ($Pbca$) комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\mathbf{1} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) (рис. 1) содержит комплексный катион $[\text{Cu}(\text{L}^1)_3]^{2+}$, анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и две сольватные молекулы аце-

тонитрила. Окружение атома меди(II) в комплексе искаженно-октаэдрическое, длины связи $\text{Cu}-\text{N}_{\text{имид}}$ лежат в диапазоне 1.986(3)–2.027(2) Å, а длины связи $\text{Cu}-\text{N}_{\text{имин}}$ – в интервале 2.124(3)–2.479(2) Å. Такой разброс значений может быть связан со стерическими затруднениями при координации лиганда. Валентные углы N1Cu1N3 , N1Cu1N6 и N1Cu1N4 составляют 74.47(9)°, 104.27(9)° и 91.55(10)° соответственно. Разворот фенильной группы относительно основной плоскости лиганда L^1 в комплексе составляет 34°, 42° и 48°.

При упаковке катионы $[\text{Cu}(\text{L}^1)_3]^{2+}$ образуют слой, параллельные плоскости ac , в то время как

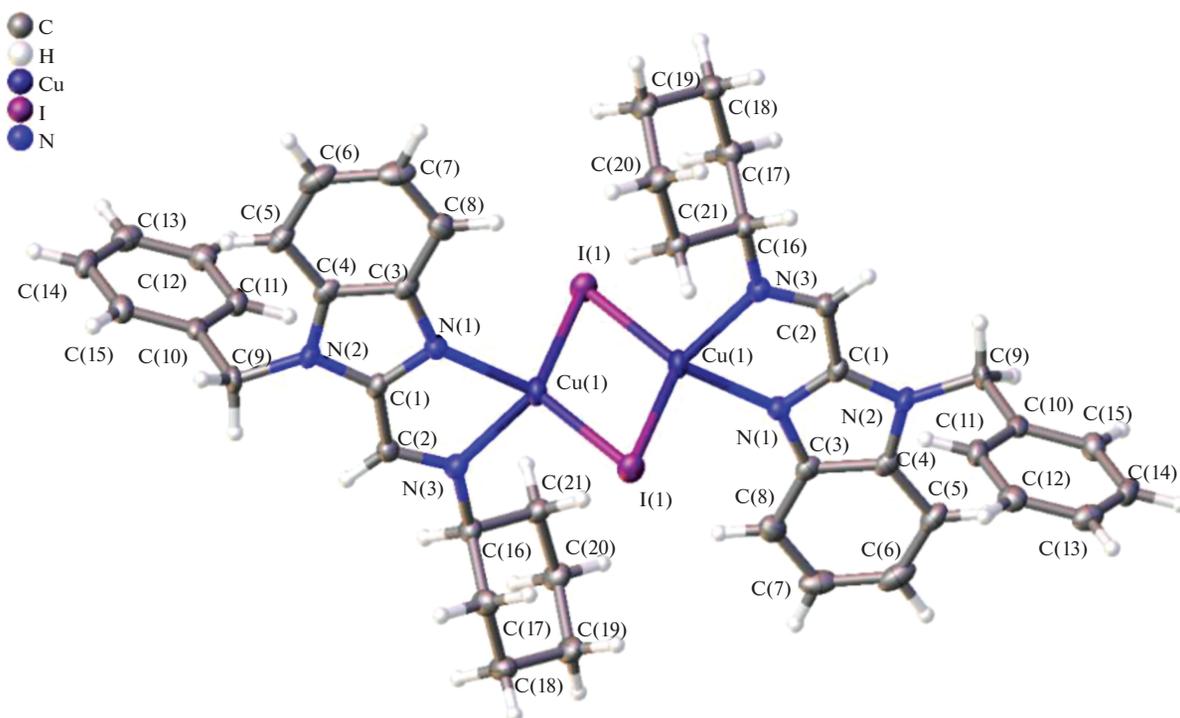


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6).

анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ расположены в каналах, параллельных оси c , образованных катионами (рис. 2а). Катионы и молекулы ацетонитрила связаны с *клого*-додекаборатным анионом слабыми взаимодействиями $\text{SH}\dots\text{NB}$, которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и показаны пунктирными зелеными линиями на рис. 2б. На данный тип взаимодействий приходится 92.8% поверхности Хиршфельда аниона, на контакты $\text{H}\dots\text{C}$ – 6.8% поверхности аниона, на взаимодействия $\text{H}\dots\text{N}$ – остальные 0.4% поверхности.

Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки ($P2_1/c$) комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) (рис. 3) содержит половину биядерного комплекса 6. Каждый атом меди(I), находящийся в искаженно-тетраэдрическом окружении, связан с двумя мостиковыми ионами I^- ($\text{Cu}\text{--}\text{I}$ 2.5773(6) и 2.6188(9) Å) и двумя атомами азота хелатирующего лиганда L^1 ($\text{Cu}\text{--}\text{N}_{\text{имид}}$ 2.081(3) Å, $\text{Cu}\text{--}\text{N}_{\text{имин}}$ 2.130(3) Å). Расстояние $\text{Cu}\text{--}\text{Cu}$ в комплексе составляет 2.5760(9) Å, что сопоставимо со значениями в других подобных системах [34]. Бензимидазольный фрагмент, сопряженный с иминогруппой лиганда L^3 , практически плоский ($\text{RMSD} = 0.052$ Å). Торсионный угол $\text{C}4\text{N}2\text{C}9\text{C}10$ составляет 72.5° , торсионный угол $\text{C}2\text{N}3\text{C}16\text{C}17$ – 93.7° .

Комплексные молекулы $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) связаны с соседними комплексами за счет $\pi\text{--}\pi$ -взаимодействий и образуют 2D-каркас, параллельный плоскости bc . На поверхности Хиршфельда комплекса 6 $\pi\text{--}\pi$ -контакты показаны в виде красного пятна на поверхности и пунктирной зеленой линией (рис. 4). Дополнительно молекулы связаны за счет взаимодействий $\text{SH}\dots\pi$, на которые приходится 23.1% поверхности Хиршфельда молекулы и контактов $\text{H}\dots\text{I}$ (10.2% поверхности). На взаимодействия $\text{H}\dots\text{H}$ приходится 59.5% поверхности комплекса.

Наличие в ИК-спектрах комплексов 1–3 только узкой интенсивной полосы валентных колебаний “свободных” BH -связей $\nu(\text{BH})$ в интервале $2500\text{--}2400$ cm^{-1} и отсутствие полосы поглощения валентных колебаний координированных BH -связей $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между атомом металла и BH -группами *клого*-додекаборатного аниона (рис. 5). Перераспределение интенсивностей, а также изменение количества и смещение максимумов полос поглощения в области $1600\text{--}700$ cm^{-1} в ИК-спектрах синтезированных соединений по сравнению с ИК-спектрами некоординированных лигандов отражают координацию органических лигандов $\text{L}^1\text{--}\text{L}^3$ атомом металла.

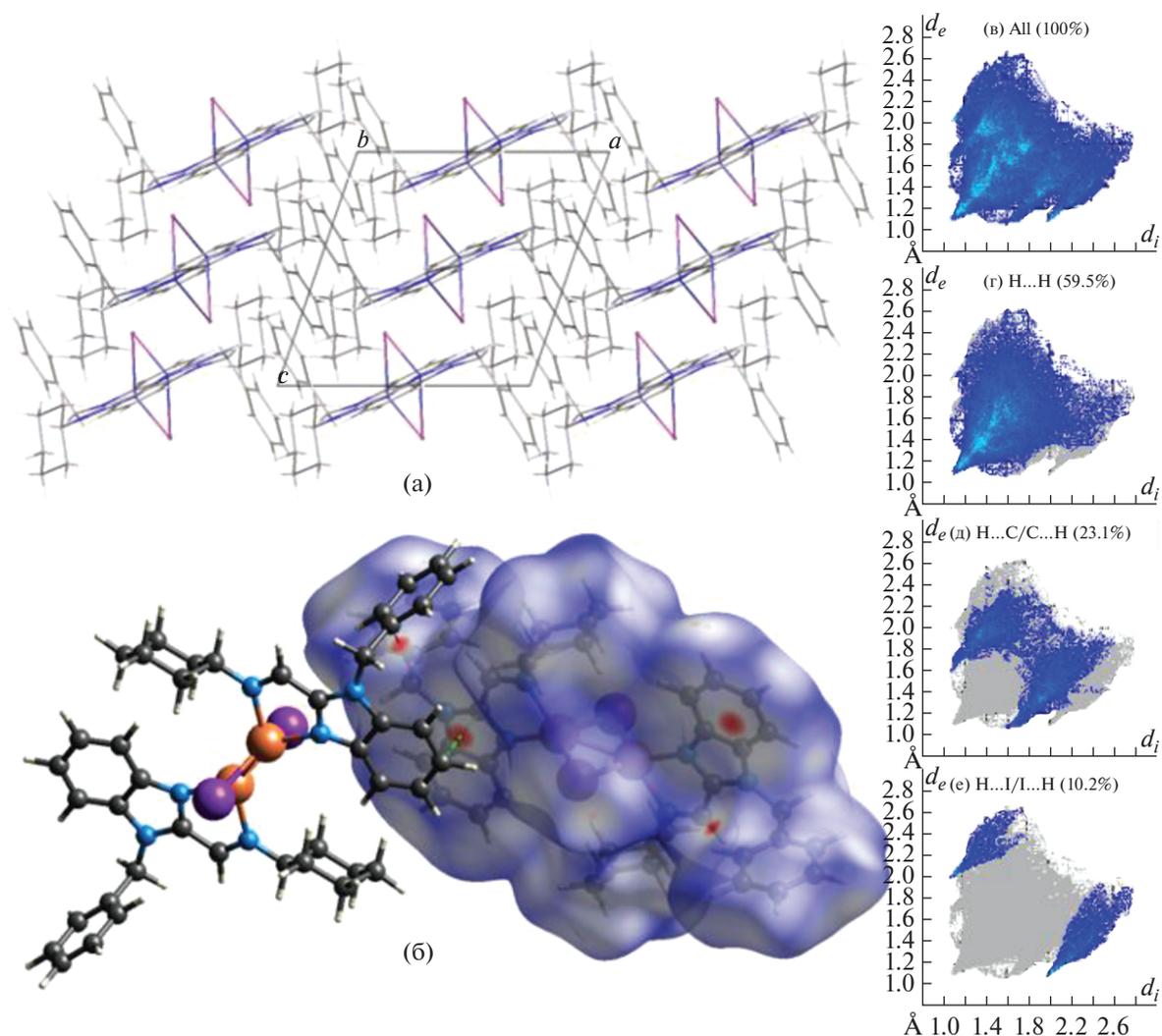


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки (а) и d_{norm} поверхность Хиршфельда комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (б) (б); 2D-развертка поверхности Хиршфельда молекулы (в) и границы контактов Н...Н (г), Н...С/С...Н (д) и Н...I/I...Н (е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности процесса комплексообразования меди(I) с лигандами – производными бензимидазола $\text{L}^1\text{--L}^3$ в присутствии *κ*-озо-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в органических растворителях, в том числе обладающих восстановительными свойствами (ацетонитрил, диiodметан). Установлено, что в реакциях комплексообразования, сопровождаемых окислительно-восстановительными процессами, в ацетонитриле образуются *трис*-хелатные комплексы состава $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, последние являются первыми примерами комплексов меди(II) с производными бензимидазола и кластерными анионами бора. Проведение реакций в диiodметане приводит к стабилизации степени окисления меди +1 и образованию димеров $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\mu\text{-I})_2]$ с мостиковыми атомами йода. Следует отметить, что в ходе исследуемых

превращений структура лиганда люминофора L^3 сохраняется. Методом РСА определены структуры комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00265).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

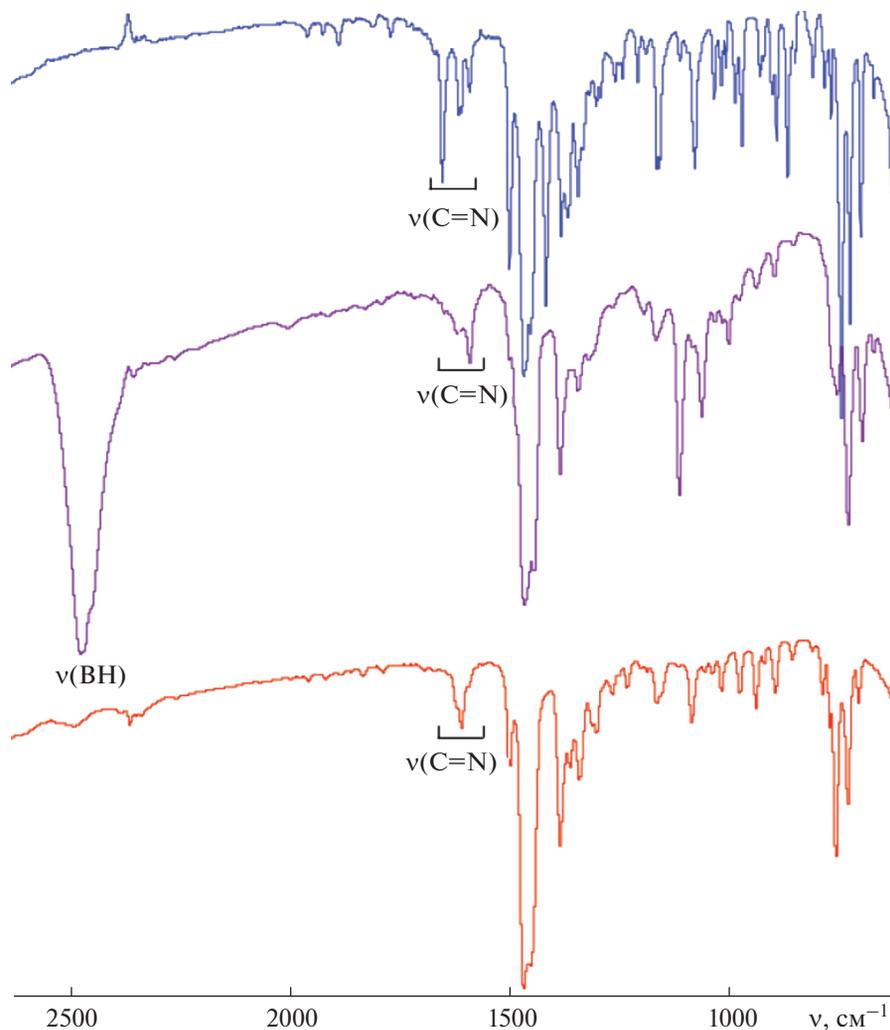


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров лиганда L^3 (синий), комплексов $[Cu^{II}(L^3)_3][B_{12}H_{12}]$ (1) (фиолетовый) и $[Cu^I_2(L^3)_2(\mu-I)_2]$ (6) (красный).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы,
доступные по адресу
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260219X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumaravel G., Raman N. // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 70. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.069>
2. Mahmood K., Hashmi W., Ismail H. et al. // Polyhedron. 2018. V. 157. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.020>
3. Rajarajeswari C., Loganathan R., Palaniandavar M. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8347. <https://doi.org/10.1039/C3DT32992E>
4. Galal S., Hegab K., Hashem A., Youssef N. // Eur. J. Med. Chem. 2010. V. 45. P. 5685. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.09.023>
5. Gupta M., Mathur P., Butcher R. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 878. <https://doi.org/10.1021/ic000313v>
6. Puchonová M., Švorec J., Švorec L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.034>
7. Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A., Ivanova A.D. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 4341. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00533D>
8. Иванова А.Д., Кузьменко Т.А., Смоленцев А.И. и др. // Журн. коорд. химии. 2021. Т. 47. С. 689.
9. Xiao B., Hou H., Fan Y.J. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.01.010>
10. Chen W., Xi C., Wu Y. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 4381. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.006>
11. Hao P., Zhang S., Sun W.-H. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 2439. <https://doi.org/10.1021/om070049e>

12. Haneda S., Gan Z., Eda K., Hayashi M. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 6551.
<https://doi.org/10.1021/om7008843>
13. Sun W.-H., Hao P., Zhan S. et al. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 2720.
<https://doi.org/10.1021/om0700819>
14. Korolenko S.E., Zhuravlev K.P., Tsaryk V.I. et al. // *J. Lumin.* 2021. V. 237. P. 118156.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118156>
15. Yang B.B., Zhao F., Xu S.X., He H.F. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 35. P. 1020.
<https://doi.org/10.11862/CJIC.2019.129>
16. Wu T.-C., Zhao F.-Z., Hu Q.-L. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. P. e5691.
<https://doi.org/10.1002/aoc.5691>
17. Huang T.-H., Hu Q.-L., Zhao F.-Z. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 227. P. 117530.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117530>
18. Zi X., Liu C., Lu W. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2021. V. 647. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/zaac.202100238>
19. Huang T.-H., Luo C., Zheng D. // *Org. Electron.* 2021. V. 97. P. 106273.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106273>
20. Song Y.-L., Jiao B.-J., Liu C.-M. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. P. 107689.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107689>
21. Авдеева В.В., Дзюова А.Э., Полякова И.Н. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. С. 746.
22. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 430. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.029>
23. Кочнев В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. С. 1512.
24. Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // *Polyhedron*. 2021. V. 194. P. 114902.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902>
25. Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 226. P. 116108.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116108>
26. Korolenko S.E., Kubasov A.S., Khan N.A. et al. // *J. Cluster Sci.* 2022.
<https://doi.org/10.1007/s10876-022-02263-0>
27. Greenwood N.N., Morris J.H. // *Proc. Chem. Soc.* 1963. V. 11. P. 338.
28. Авдеева В.В., Полякова И.В., Гоева Л.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. С. 901.
29. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
30. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
31. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
32. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
33. Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 539. P. 121038.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121038>
34. Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 69. С. 1208.
35. Xu Ch., Lv Le, Zhang Zh., Liu W. // *J. Cluster Sci.* 2020.
<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01886-5>