

УДК 548.736:541.49

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}\{\text{Co}^{\text{III}}[\eta^5\text{-}(3\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]\}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$**

© 2010 Т.М. Полянская*, М.К. Дроздова, В.В. Волков

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
 Новосибирск

Статья поступила 4 февраля 2010 г.

Методом РСА изучена кристаллическая структура нового соединения, содержащего дикарболидильный кластерный анион Co(III) состава $[\text{CuPhen}_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, где Phen — 1,10-фенантролин. Кристаллографические данные: $\text{C}_{46}\text{H}_{71}\text{B}_{36}\text{N}_7\text{Co}_2\text{Cu}$, $M = 1292,66$, система моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 14,7178(2)$, $b = 19,5640(4)$, $c = 22,8663(5)$ Å, $\beta = 106,6601(7)$ °, $V = 6307,75(33)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,361$ г/см³, $T = 100$ К, $\mu = 0,90$ мм⁻¹. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении до заключительных факторов $R_1 = 0,0370$, $wR_2 = 0,0869$ для $13807 I_{hkl} \geq 2\sigma_I$ из 18295 измеренных I_{hkl} . Структура построена из катионов $[\text{CuPhen}_3]$, анионов $\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2$ и молекул ацетонитрила MeCN. Центральный атом Cu в катионе располагается в общей позиции и имеет координационную геометрию в виде искаженного вытянутого октаэдра, образованного шестью атомами азота трех бидентатных лигандов Phen. Координация Cu(II) в катионе (2+2+2) с двумя длинными аксиальными и четырьмя более короткими экваториальными связями Cu—N, средние значения которых равны 2,239(2) и 2,077(1) Å соответственно. Каждый из анионов имеет свое собственное расположение групп —C₂—, для Co(1) — квази-гош-конфигурация, для Co(2) — квази-транс-конфигурация.

Ключевые слова: низкотемпературный РСА, кристаллическая структура, медь, кобальт, фенантролиновый лиганд, производные орто-карборана(12), ацетонитрил.

Данная работа является продолжением наших исследований сложных систем, содержащих разнотипные парамагнитные центры координационных соединений переходных металлов и кластерные производные боранов [1—5]. Конкретный объект исследования — солеобразный комплекс с парамагнитным катионом Cu^{II}, $[\text{tris}(1,10\text{-фенантролин})\text{меди(II)}](2+)\text{бис}\{3,3'\text{-коммо-бис-}[\eta^5\text{-1,2-дикарба-(3)-кобальт(III)-клозо-додекаборат}]\}(1\text{-ацетонитрил})$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}\{\text{Co}^{\text{III}}[\eta^5\text{-}(3\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]\}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**I**). Цель работы — определение методом РСА кристаллической структуры **I**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основу соединения **I** — соль $[\text{CuPhen}_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]_2$ синтезировали по методу, принцип которого опубликован в [2, 6]. Катион $[\text{CuPhen}_3]^{2+}$ формировали при смешении водного раствора ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором Phen в ацетатном буферном растворе с $\text{pH} \approx 4,5$ при мольном отношении реагентов 1:3. В полученный раствор катиона $[\text{CuPhen}_3]^{2+}$ приливали горячий водный раствор соли $\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$. Желтый хлопьевидный осадок от-

* E-mail: polyan@niic.nsc.ru

Таблица 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры $[Cu(1,10-C_{12}H_8N_2)_3][Co(C_2B_9H_{11})_2] \cdot CH_3CN$

| | |
|---|--|
| Брутто-формула | $C_{46}H_{71}B_{36}N_7Co_2Cu$ |
| Молекулярный вес | 1292,66 |
| Температура, К | 100(2) |
| Длина волны, Å | 0,71073 |
| Кристаллическая сингония | Моноклинная |
| Пространственная группа | $P2_1/c$ |
| Параметры элементарной ячейки | |
| a, b, c , Å | 14,7178(2), 19,5640(4), 22,8663(5) |
| β , град. | 106,6601(7) |
| Объем, Å^3 | 6307,7(3) |
| Z | 4 |
| Плотность (расчет.), $\text{г}/\text{см}^3$ | 1,361 |
| Коэффициент поглощения, мм^{-1} | 0,90 |
| $F(000)$ | 2636 |
| Размеры кристалла, мм | $0,156 \times 0,182 \times 0,234$ |
| Область сбора данных по θ , град. | 1,40—31,64 |
| Интервалы индексов отражений | $-16 \leq h \leq 21, -27 \leq k \leq 25, -31 \leq l \leq 33$ |
| Измерено отражений | 73348 |
| Независимых отражений / $R(\text{int})$ | 18295 / 0,036 |
| Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ | 13807 |
| Число уточнявшихся параметров | 830 |
| Метод уточнения | Полноматричный на основе F^2 |
| Добротность уточнения по F^2 | 1,012 |
| Заключительный R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R1 = 0,0370, wR2 = 0,0593$ |
| R -фактор (по всему массиву) | $R1 = 0,0869, wR2 = 0,0984$ |
| Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{\AA}^{-3}$ | 0,638 / -0,612 |

фильтровывали, просушивали в вакууме при 70 °C до постоянного веса. Желтый порошок растворяли в CH_3CN и из раствора диффузией паров воды в замкнутом объеме осаждали зеленые кристаллы сольваты I, пригодные для РСА.

Съемку кристаллов I осуществляли на четырехкружном автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором при температуре 100 K по стандартной методике (MoK_α -излучение, графитовый монокроматор). Структуру расшифровывали прямым методом по программе SIR-97 [7] и уточняли полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении по комплексу программ SHELXTL [8]. Основные кристаллографические характеристики, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1. Длины связей в катионе приведены в табл. 2, в анионах — в табл. 3 и 4.

Данные по структуре I депонированы в Кембриджской базе структурных данных [9] под номером CCDC 758826, необходимые сведения можно получить по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В асимметричной части элементарной ячейки кристалла содержится один комплексный катион $Cu(\text{Phen})_3^{2+}$, два аниона бис-дикарбонила кобальта $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ и одна нейтральная

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d , Å в катионе $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ в соединении I

| Связь | d | Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|------------|------------|------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Cu—N(4) | 2,0163(14) | N(5)—C(25) | 1,328(2) | C(9)—C(10) | 1,389(4) | C(23)—C(24) | 1,439(2) |
| Cu—N(5) | 2,0284(14) | N(5)—C(36) | 1,365(2) | C(11)—C(12) | 1,436(3) | C(25)—C(26) | 1,406(3) |
| Cu—N(1) | 2,1294(18) | N(6)—C(34) | 1,325(2) | C(13)—C(14) | 1,394(3) | C(26)—C(27) | 1,363(3) |
| Cu—N(6) | 2,1347(16) | N(6)—C(35) | 1,362(2) | C(14)—C(15) | 1,365(3) | C(27)—C(28) | 1,411(3) |
| Cu—N(2) | 2,2379(19) | C(1)—C(2) | 1,397(3) | C(15)—C(16) | 1,411(3) | C(28)—C(36) | 1,407(2) |
| Cu—N(3) | 2,2412(15) | C(2)—C(3) | 1,369(3) | C(16)—C(24) | 1,404(3) | C(28)—C(29) | 1,433(3) |
| N(1)—C(1) | 1,316(3) | C(3)—C(4) | 1,402(3) | C(16)—C(17) | 1,433(3) | C(29)—C(30) | 1,348(3) |
| N(1)—C(12) | 1,363(2) | C(4)—C(12) | 1,410(3) | C(17)—C(18) | 1,347(3) | C(30)—C(31) | 1,440(3) |
| N(2)—C(10) | 1,331(3) | C(4)—C(5) | 1,430(3) | C(18)—C(19) | 1,435(3) | C(31)—C(32) | 1,410(3) |
| N(2)—C(11) | 1,367(2) | C(5)—C(6) | 1,343(3) | C(19)—C(20) | 1,407(3) | C(31)—C(35) | 1,404(3) |
| N(3)—C(13) | 1,329(2) | C(6)—C(7) | 1,434(3) | C(19)—C(23) | 1,407(2) | C(32)—C(33) | 1,366(3) |
| N(3)—C(24) | 1,360(2) | C(7)—C(8) | 1,411(3) | C(20)—C(21) | 1,366(3) | C(33)—C(34) | 1,407(3) |
| N(4)—C(22) | 1,335(2) | C(7)—C(11) | 1,401(3) | C(21)—C(22) | 1,398(3) | C(35)—C(36) | 1,432(3) |
| N(4)—C(23) | 1,364(2) | C(8)—C(9) | 1,359(3) | | | | |

молекула MeCN. Все атомы структуры занимают общие позиции. Геометрия катиона с нумерацией атомов показана на рис. 1.

Координационная геометрия центрального атома металла комплексного катиона — иска-
женный октаэдр, образованный бидентатно связанными шестью атомами азота трех молекул Phen. Угол N(2)—Cu(1)—N(3) в этом комплексе отклоняется от линейности (180°) только на $5,6^\circ$, поэтому позиции N(2) и N(3) можно рассматривать как аксиальные в октаэдре. При этом два атома азота в двух лигандах Phen занимают один — аксиальную, другой — экваториальную позицию. Атомы азота третьего лиганда Phen занимают только экваториальные позиции. Результирующая координационная геометрия — типа (2+2+2) в виде вытянутого октаэдра с двумя длинными аксиальными связями (средн. 2,239(2) Å) и четырьмя более короткими экватори-

Т а б л и ц а 3

Длины связей d , Å в анионе $[\text{Co}(1)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ в структуре I

| Связь | d | Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|-------------|----------|------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Co(1)—C(38) | 2,025(2) | B(2)—C(38) | 1,690(3) | B(7)—C(38) | 1,707(3) | B(23)—B(28) | 1,772(3) |
| Co(1)—C(40) | 2,032(2) | B(2)—B(6) | 1,765(3) | B(7)—B(8) | 1,806(3) | B(23)—B(27) | 1,787(3) |
| Co(1)—C(39) | 2,033(2) | B(2)—B(3) | 1,773(3) | B(8)—B(9) | 1,796(3) | B(24)—C(39) | 1,697(3) |
| Co(1)—C(37) | 2,043(2) | B(2)—B(7) | 1,798(3) | B(9)—C(37) | 1,695(3) | B(24)—B(25) | 1,759(4) |
| Co(1)—B(7) | 2,078(2) | B(3)—B(7) | 1,779(3) | C(37)—C(38) | 1,615(2) | B(24)—B(28) | 1,787(3) |
| Co(1)—B(28) | 2,082(2) | B(3)—B(4) | 1,789(3) | B(21)—B(25) | 1,761(3) | B(25)—C(39) | 1,719(3) |
| Co(1)—B(29) | 2,092(2) | B(3)—B(8) | 1,798(3) | B(21)—B(26) | 1,765(3) | B(25)—C(40) | 1,724(3) |
| Co(1)—B(9) | 2,096(2) | B(4)—B(5) | 1,773(3) | B(21)—B(22) | 1,776(3) | B(25)—B(26) | 1,767(4) |
| Co(1)—B(27) | 2,110(2) | B(4)—B(9) | 1,779(3) | B(21)—B(24) | 1,777(3) | B(26)—C(40) | 1,702(3) |
| Co(1)—B(8) | 2,116(2) | B(4)—B(8) | 1,801(3) | B(21)—B(23) | 1,780(3) | B(26)—B(29) | 1,797(3) |
| B(1)—B(5) | 1,766(3) | B(5)—C(37) | 1,695(3) | B(22)—B(29) | 1,774(3) | B(27)—B(28) | 1,791(3) |
| B(1)—B(6) | 1,766(3) | B(5)—B(6) | 1,753(3) | B(22)—B(26) | 1,778(3) | B(27)—B(29) | 1,805(3) |
| B(1)—B(2) | 1,766(3) | B(5)—B(9) | 1,794(3) | B(22)—B(23) | 1,782(3) | B(28)—C(39) | 1,686(3) |
| B(1)—B(3) | 1,766(3) | B(6)—C(37) | 1,720(3) | B(22)—B(27) | 1,801(3) | C(39)—C(40) | 1,621(3) |
| B(1)—B(4) | 1,766(3) | B(6)—C(38) | 1,728(3) | B(23)—B(24) | 1,771(3) | C(40)—B(29) | 1,713(3) |

Таблица 4

Длины связей d , Å в анионе $[Co(2)(C_2B_9H_{11})_2]^-$ в структуре I

| Связь | d | Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Co(2)—C(42) | 2,015(2) | B(32)—B(39) | 1,761(3) | B(37)—B(39) | 1,757(3) | B(43)—B(44) | 1,788(3) |
| Co(2)—C(44) | 2,034(2) | B(32)—B(36) | 1,763(4) | B(37)—B(38) | 1,797(3) | B(43)—B(48) | 1,792(3) |
| Co(2)—C(41) | 2,035(2) | B(32)—B(33) | 1,769(3) | B(38)—C(41) | 1,730(3) | B(44)—B(45) | 1,769(4) |
| Co(2)—C(43) | 2,045(2) | B(32)—B(37) | 1,787(4) | C(41)—C(42) | 1,640(3) | B(44)—B(49) | 1,770(3) |
| Co(2)—B(39) | 2,071(2) | B(33)—B(34) | 1,782(3) | C(42)—B(39) | 1,676(3) | B(44)—B(48) | 1,794(3) |
| Co(2)—B(47) | 2,084(2) | B(33)—B(37) | 1,782(3) | B(41)—B(46) | 1,756(5) | B(45)—C(43) | 1,701(3) |
| Co(2)—B(38) | 2,092(2) | B(33)—B(38) | 1,791(3) | B(41)—B(42) | 1,774(4) | B(45)—B(46) | 1,769(4) |
| Co(2)—B(49) | 2,099(2) | B(34)—C(41) | 1,708(3) | B(41)—B(44) | 1,776(3) | B(45)—B(49) | 1,786(3) |
| Co(2)—B(48) | 2,115(2) | B(34)—B(35) | 1,775(3) | B(41)—B(45) | 1,774(4) | B(46)—C(44) | 1,718(3) |
| Co(2)—B(37) | 2,127(2) | B(34)—B(38) | 1,792(3) | B(41)—B(43) | 1,782(4) | B(46)—C(43) | 1,732(4) |
| B(31)—B(36) | 1,776(4) | B(35)—C(42) | 1,709(3) | B(42)—C(44) | 1,693(4) | B(47)—C(44) | 1,707(3) |
| B(31)—B(35) | 1,775(3) | B(35)—C(41) | 1,737(3) | B(42)—B(46) | 1,758(5) | B(47)—B(48) | 1,791(3) |
| B(31)—B(34) | 1,779(3) | B(35)—B(36) | 1,776(4) | B(42)—B(43) | 1,766(4) | B(48)—B(49) | 1,792(3) |
| B(31)—B(33) | 1,778(3) | B(36)—C(42) | 1,707(3) | B(42)—B(47) | 1,782(3) | B(49)—C(43) | 1,703(3) |
| B(31)—B(32) | 1,783(4) | B(36)—B(39) | 1,763(4) | B(43)—B(47) | 1,768(4) | C(43)—C(44) | 1,635(3) |

альными связями (средн. 2,077(1) Å). Среднее всех шести длин связей Cu—N равно 2,131(2) Å. Атом Cu(II) отклонен всего на 0,036 Å от плоскости, определяемой атомами N(1), N(4), N(5) и N(6), которая оказывается существенно неплоской: ее среднеквадратичное отклонение составляет 0,181 Å (см. рис. 1). Сумма углов связей N—Cu—N в этой плоскости близка к 360° (361,68°). Углы связей N—Cu—N в пятичленных хелатных циклах CuN₂C₂ варьируют в соединении I в пределах 76,67(6)–80,18(6)°, среднее 78,50(6)°. Остальные валентные углы на Cu укладываются в интервалы 88,52(6)–98,60(6) и 166,07(6)–174,41(6)°.

Заметим, что типичной для статического Ян-Теллеровского искажения шестикоординированных систем Cu(II) считается координация типа (4+2) с четырьмя короткими и двумя длинными связями [10].

В целом геометрические характеристики индивидуальных лигандов Phen в I находятся в хорошем соответствии друг с другом и с литературными данными, в том числе для свободной молекулы 1,10-Phen [11]. Длины связей C—N и C—C варьируют в интервалах 1,316(3)–1,367(2) и 1,343(3)–1,440(3) Å, средние значения составляют 1,345(2) и 1,400(3) Å соответственно. Связи C(5)—C(6), C(17)—C(18), C(29)—C(30) длиной 1,343(3), 1,347(3), 1,348(3) Å соответственно — самые короткие и по порядку величины могут рассматриваться как двойные связи C=C. Заметной разницы химически эквивалентных и самых длинных связей C(11)—C(12), C(23)—C(24) и C(35)—C(36) в разных лигандах не наблюдается.

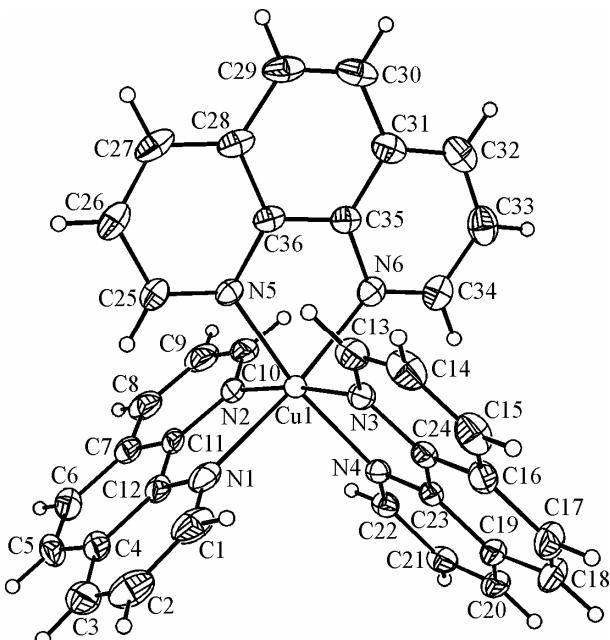


Рис. 1. Строение катиона $[CuPhen_3]^{2+}$ с нумерацией атомов

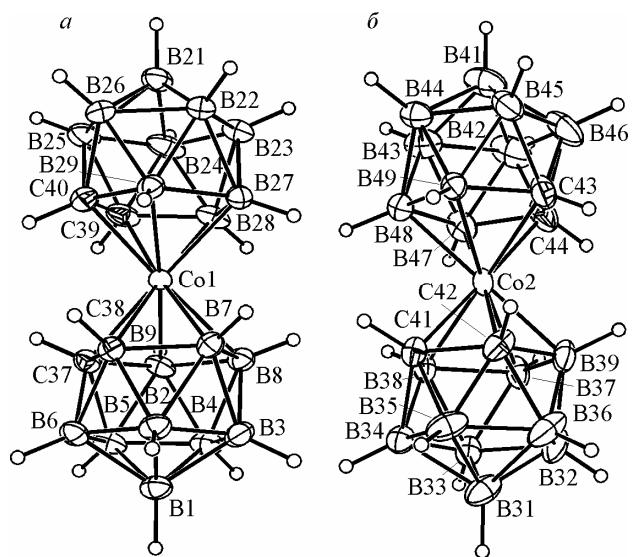


Рис. 2. Строение анионов $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ 1 (а) и 2 (б) в структуре 1 с нумерацией атомов

В лигандах Phen плоскость (I) ($\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{C}(1)\div\text{C}(12)$), плоскость (II) ($\text{N}(3)$, $\text{N}(4)$, $\text{C}(13)\div\text{C}(24)$) и плоскость (III) ($\text{N}(5)$, $\text{N}(6)$, $\text{C}(25)\div\text{C}(36)$) компланарны в пределах среднеквадратичных отклонений 0,024, 0,007 и 0,018 Å соответственно. Наиболее отклонены от плоскостей лигандов атомы $\text{N}(1)$ (0,054), $\text{C}(3)$ (0,051) в лиганде (I); $\text{C}(13)$ (0,019) и $\text{C}(15)$ (0,018) в лиганде (II), $\text{N}(5)$ (0,029), $\text{C}(27)$ (0,051) и $\text{C}(30)$ (0,027 Å) в лиганде (III). Хотя лиганды квазиплоские, можно отметить, что двугранный угол ϕ между противоположными пиридиновыми

кольцами в лигандах (I), (II) и (III) равен 3,1, 0,8 и 2,3°. Углы между среднеквадратичными плоскостями лигандов (I) и (II), (I) и (III), (II) и (III) равны 89,8, 82,8 и 83,7° соответственно. Атом Cu отклоняется от среднеквадратичных плоскостей молекул Phen (I), (II), (III) на 0,065, 0,010 и 0,233 Å соответственно.

Металлоциклы CuN_2C_2 — плоские, среднеквадратичные отклонения для них равны 0,011, 0,003 и 0,043 Å для лигандов (I), (II) и (III) соответственно. Наибольшие отклонения 0,025 Å для $\text{N}(1)$ в лиганде (I), 0,053 и 0,055 Å для $\text{N}(5)$ и $\text{N}(6)$ в лиганде (III). Изгибы металлоциклов CuN_2C_2 по линиям $\text{N}\cdots\text{N}$ во всех трех лигандах Phen разные, они составляют 1,3, 0,5 и 7,6° для лигандов (I), (II) и (III) соответственно, т.е. весьма заметный изгиб только в лиганде (III).

Анионы представляют собой два икосаэдра, связанных друг с другом общей вершиной, которая занята атомом Co(III) (рис. 2). В итоге в анионе две плоскости $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ связаны с атомом Co по η^5 -типу. Конформация аниона 1 заторможенная, икосаэдрические атомы C не полностью цисоидные; векторы $\text{C}(37)\text{—C}(38)$ и $\text{C}(40)\text{—C}(39)$ имеют квази-*гош*-конфигурацию с углом 42,1°. Среднеквадратичные плоскости, определяемые двумя пятиугольными гранями $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$, почти параллельны, двугранный угол ϕ равен 2,3°. Атом Co удален от них фактически на одинаковые расстояния, равные 1,464 и 1,462 Å. Пять атомов $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ в каждой грани не точно компланарны: грани изогнуты по линиям $\text{C}(38)\cdots\text{B}(8)$ и $\text{B}(28)\cdots\text{B}(29)$ и имеют конформацию *конверта* с углами ϕ 2,2 и 2,1° соответственно. Хотя в нижних пентагональных поясах $\text{B}(2)\text{—B}(3)\text{—B}(4)\text{—B}(5)\text{—B}(6)$ и $\text{B}(22)\text{—B}(23)\text{—B}(24)\text{—B}(25)\text{—B}(26)$ компланарность выдерживается лучше, они также изогнуты по линиям $\text{B}(2)\cdots\text{B}(5)$ и $\text{B}(22)\cdots\text{B}(25)$ в конформации *конвертов* с углами ϕ 1,0 и 0,5° соответственно. Максимальные отклонения от среднеквадратичных плоскостей $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ равны 0,019 Å для $\text{B}(8)$ и 0,015 Å для $\text{B}(27)$. Углы ϕ между пентагональными поясами в икосаэдрических фрагментах, содержащих атомы $\text{B}(1)$ и $\text{B}(21)$ соответственно, равны 1,6 и 1,5°.

В анионе 2 среднеквадратичные плоскости, определяемые двумя $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ гранями, почти параллельны, двугранный угол ϕ равен 1,1°. Атом Co удален от них фактически на одинаковые расстояния, равные 1,462 и 1,468 Å. Пять атомов в каждой грани не точно компланарны: грани изогнуты по линиям $\text{B}(38)\cdots\text{B}(39)$ и $\text{B}(47)\cdots\text{B}(49)$ в конформации *конверта* с одинаковыми углами ϕ 2,1°. Нижние пентагональные пояса $\text{B}(32)\text{—B}(33)\text{—B}(34)\text{—B}(35)\text{—B}(36)$ и $\text{B}(42)\text{—B}(43)\text{—B}(44)\text{—B}(45)\text{—B}(46)$ также изогнуты по линиям $\text{B}(34)\cdots\text{B}(36)$ и $\text{B}(42)\cdots\text{B}(45)$ в конформации *конвертов* с меньшими углами ϕ 0,8 и 1,2° соответственно. Максимальные отклонения от среднеквадратичных плоскостей $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ равны 0,015 Å для $\text{B}(37)$ и 0,015 Å для $\text{B}(48)$. Углы ϕ между пентагональными поясами в икосаэдрических фрагментах, содержащих атомы $\text{B}(31)$ и $\text{B}(41)$, равны 1,5 и 1,4° соответственно.

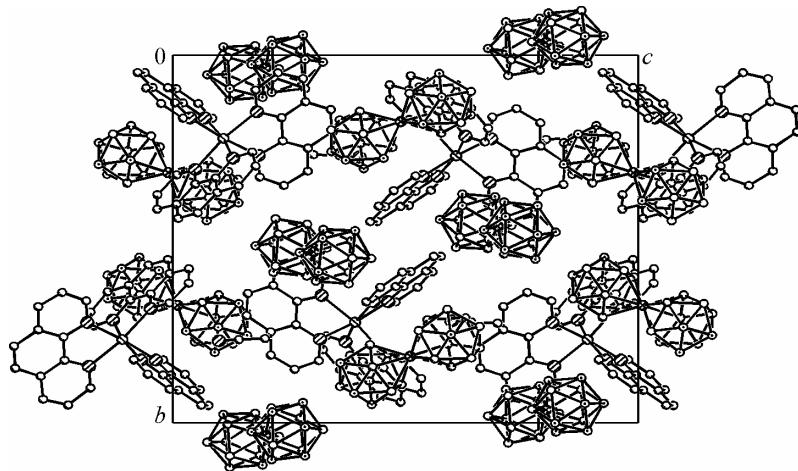


Рис. 3. Проекция структуры I вдоль направления [100]. Атомы водорода опущены

Расстояния от атомов Со до координирующих атомов бора карборановых лигандов лежат в интервале 2,071(2)–2,127(2) Å, среднее значение 2,097(2) Å. Аналогичные расстояния Со—С лежат в интервале 2,015(2)–2,045(2) Å, среднее 2,033(2) Å. Первые несколько больше вторых, согласуясь качественно с большим ковалентным радиусом В (0,88 и 0,77 Å для В и С соответственно). Кластерные атомы С в группах $-C_2-$ располагаются на расстояниях в интервале 1,615(2)–1,640(3) Å, среднее 1,628(3) Å. Кластерные расстояния В—В и В—С лежат в интервалах 1,753(3)–1,806(3) и 1,676(3)–1,737(3) со средними значениями 1,781(3) и 1,706(3) Å для Со(1); 1,777(4) и 1,711(3) для Со(2); общие средние 1,779(4) и 1,709(3) Å для В—В и В—С соответственно. Они находятся в хорошем соответствии с аналогичными расстояниями в анионе Со(III) с дикарболидными лигандами $[Co(C_2B_9H_{11})_2^-]$, описанными ранее в [1, 2]. Оцененные по данным РСА кратчайшие расстояния Cu…Cu в I равны 10,086; Cu…Co(1) 7,986, Cu…Co(2) 7,610; Co(1)…Co(1) 8,876; Co(1)…Co(2) 7,193; Co(2)…Co(2) 7,259 Å.

Упаковка фрагментов кристаллической структуры I представлена на рис. 3 в проекции на плоскость (010).

Авторы выражают благодарность Е.В. Пересыпкиной за данные РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полянская Т.М., Волков В.В., Price C. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – **8**, № 1-2. – С. 229 – 236.
- Полянская Т.М., Волков В.В., Дроздова М.К. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 690 – 700.
- Волков В.В., Икорский В.Н., Дроздова М.К., Лисойван В.И. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 890 – 896.
- Ильинчик Е.А., Полянская Т.М., Дроздова М.К. и др. // Журн. общ. химии. – 2005. – **75**, № 10. – С. 1620 – 1627.
- Полянская Т.М., Дроздова М.К., Волков В.В., Мякишев К.Г. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 367 – 371.
- Волков В.В., Дроздова М.К., Полянская Т.М. и др. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 6. – С. 436 – 443.
- Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
- Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – University of Gottingen, Germany, 1998.
- Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388. Cambridge Structural Database, University of Cambridge, UK. Version 5.27.
- Hathaway J., Billing D.E. // Coord. Chem. Rev. – 1970. – **5**, N 2. – P. 143 – 207.
- Nishigaki S., Yoshioka H., Nakatsu K. // Acta Crystallogr. – 1978. – **B34**, N 3. – P. 875 – 879.