

УДК 548.736:541.49

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
 $2\{[\text{H}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_2[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Co}^{\text{III}}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})\text{Co}^{\text{III}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})]\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Т.М. Полянская, М.К. Дроздова, В.В. Волков

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: polyan@niic.nsc.ru

Статья поступила 10 ноября 2011 г.

Выращены монокристаллы и проведен РСА нового соединения, содержащего дикобальтакарборановый кластерный анион атома $\text{Co}(\text{III})$, состава $2\{[\text{HPhen}]_2[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}) \times \text{Co}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})]\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Phen = 1,10-фенантролин. Кристаллографические данные: $\text{C}_{66}\text{H}_{115}\text{B}_{52}\text{N}_{11}\text{O}_3\text{Co}_2$, $M = 1908,53$, система ромбическая, пр. гр. *Pbca*, параметры элементарной ячейки: $a = 14,5297(6)$, $b = 27,1276(11)$, $c = 47,4274(20)$ Å, $V = 18694$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,356$ г/см³, $T = 153$ К, $F(000) = 7840$, $\mu = 0,750$ мм⁻¹. Структура расшифрована прямым и Фурье методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до заключительных факторов $R_1 = 0,0500$, $wR_2 = 0,1165$ для 13651 $I_{hkl} \geq 2\sigma_I$ из 65158 измеренных I_{hkl} (дифрактометр Bruker Nonius X8 Apex, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структура построена из 12 кристаллографически независимых строительных единиц, а именно: четырех катионов $[\text{HPhen}]^+$, двух анионов $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Co}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})]^{2-}$, трех молекул ацетонитрила CH_3CN и трех молекул воды. Анион имеет цепочечную структуру из трех икосаэдров, связанных общими вершинами, занятыми атомами кобальта. Расположение групп $-\text{C}_2-$ в анионе соответствует квази-гош-конфигурации асимметричных сэндвичевых комплексов обоих атомов кобальта.

Ключевые слова: кристаллическая структура, кобальт, биядерный кластер, фенантролиний, производные орто-карборана(12), ацетонитрил, вода.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением изучения сложных солеобразных комплексов, содержащих производные планарных ароматических гетероциклов и кластерные производные орто-карборана(12), которые являются трехмерными ароматическими системами [1–3].

В молекулярных структурах и кристаллических фазах сложных солей возможны взаимодействия делокализованных электронных систем планарных и трехмерных ароматических фрагментов, которые могут привести к возникновению интересных физических и оптических свойств. Поэтому детальное исследование указанных структур представляет несомненный интерес.

Цель настоящего исследования — синтез, определение молекулярного и кристаллического строения соединения, катионная часть которого представлена ионом фенантролиния $[\text{H}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^+$, $[\text{HPhen}]^+$, а анион — биядерное кластерное металлопроизводное орто-карборана(12), имеющее в составе два атома $\text{Co}(\text{III})$, координированных двумя типами кластерных π -лигандов: дикарболлидом(2–), $1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$, (Dcb^{2-}) и дикарбаканастидом(4–), $(3,6\text{-}1,2\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})^{4-}$ (Dcc^{4-}) , полная формула которого $2\{[\text{H}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_2 [(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Co}^{\text{III}}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}) \times \text{Co}^{\text{III}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})]\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I).

Синтез комплекса и получение монокристаллов. Синтез аморфного $[\text{HPhen}]_2[\text{Dcb}_2\text{Co}_2\text{Dcc}]$ проводили аналогично методике [4] осаждением аниона действием объемного катиона $[\text{HPhen}]^+$ в слабокислой водной среде по реакции



Навеску 0,013 г (0,065 ммоль) $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки Ч растворяли в 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 4,56. К этому раствору, нагретому до 70 °С, при перемешивании приливали раствор 0,025 г (0,0325 ммоль) соли $\text{Cs}_2[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10})]$ в 20 мл горячей воды. Последняя соль цезия получена в работе [5]. Образовался светло-коричневый хлопьевидный осадок. Эту суспензию оставляли на 12 ч для коагуляции. После сушки отфильтрованного и промытого осадка в вакууме при 70 °С до постоянного веса получено 0,024 г (0,028) ммоль продукта, выход 85 %.

Вещество растворимо в ацетоне и ацетонитриле, но не растворимо в воде.

Полученный аморфный осадок растворили в CH_3CN и провели кристаллизацию вещества диффузией паров воды в раствор при комнатной температуре. Таким путем получили темно-оранжевые на просвет кристаллы соединения **I**, состав и строение которых определяли методом РСА. С целью определения $T_{\text{пл}}$ **I** получили кривые термического анализа по методике [6], из которых следует, что соединение **I** начинает разлагаться без плавления от 60 °С.

РСА I. Дифракционные данные получены от кристалла размером 0,35×0,35×0,25 мм при температуре 153 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором APEX2 и низкотемпературной приставкой KryoFlex ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, φ/ω -сканирование с переменной скоростью при 153 К) по стандартной методике. Структура расшифрована прямым и Фурье-методами: прямым методом по программе SIR-97 [7] определены координаты большей части неводородных атомов структуры. Остальные атомы, в том числе сольватных молекул CH_3CN и H_2O , локализованы из разностных синтезов электронной плотности. Уточнение координат и тепловых параметров неводородных атомов проведено по комплексу программ SHELXL-97 [8] сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Координаты атомов Н при атомах С и В рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении в приближении жесткого тела. Атомы Н двух молекул воды локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Для третьей молекулы H_2O атомы Н локализовать не удалось. Детали дифракционного эксперимента и кристаллографические характеристики, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1. Длины связей в катионах приведены в табл. 2, в анионах — в табл. 3.

Данные по структуре **I** депонированы в [9] (CCDC 846701), откуда могут быть получены по запросу на сайте <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА кристаллы имеют состав $2\{[\text{HPhen}]_2[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Co}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})]\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**I**).

В процессе кристаллизации комплекса в среде ацетонитрила под парами воды произошла сольватация его молекулами CH_3CN и H_2O . Структура **1** — ионно-молекулярная, построена из катионов фенантролина $[\text{HPhen}]^+$, биядерных анионов кобальта $[\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}_6\text{H}_{32}]^{2-}$ и нейтральных молекул ацетонитрила и воды. 12 строительных единиц, а именно: 4 катиона, 2 аниона, 3 молекулы CH_3CN и 3 молекулы H_2O составляют содержимое асимметричной единицы элементарной ячейки. Все атомы структуры занимают общие позиции. Геометрия катионов с нумерацией атомов показана на рис. 1.

В целом геометрические характеристики индивидуальных катионов $[\text{HPhen}]^+$ находятся в соответствии друг с другом и с литературными данными, в том числе для свободной молекулы 1,10-Phen [10]. Длины связей С—N и С—С варьируют в интервалах 1,240(6)—1,426(5) и 1,313(7)—1,479(6) Å, средние значения составляют 1,341(4) и 1,393(5) Å соответственно. Связи С(5)—С(6), С(29)—С(30), С(17)—С(18), С(41)—С(42) длиной 1,351(6), 1,350(5), 1,350(6),

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры
 $2\{[H(1,10-C_{12}H_8N_2)]_2[(B_9C_2H_{11})Co^{III}(B_8C_2H_{10})Co^{III}(B_9C_2H_{11})]\} \cdot 3CH_3CN \cdot 3H_2O$

Брутто-формула	$C_{66}H_{115}B_{52}N_{11}O_3Co_4$
Молекулярный вес	1908,53
Температура, К	153(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
Параметры элементарной ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14,5297(6), 27,1276(11), 47,4274(20)
Объем, Å ³	18694(3)
<i>Z</i>	8
Плотность (расчет.), г/см ³	1,356
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,750
<i>F</i> (000)	7840
Размеры кристалла, мм	0,35×0,35×0,25
Область сбора данных по θ , град.	2,23—26,51
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 13, -26 \leq k \leq 33, -25 \leq l \leq 58$
Измер. / независ. отражений / <i>R</i> (int)	65158 / 17865 / 0,045
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	13651
Число уточнявшихся параметров	1245
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Добротность уточнения по F^2	0,986
Заключительный <i>R</i> -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0500, wR2 = 0,1165$
<i>R</i> -фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,0715, wR2 = 0,1259$
Остаточная электронная плотность (max/min), e·Å ⁻³	1,79 / -0,70

Т а б л и ц а 2

Основные межзатомные расстояния в катионах $[H(1,10-C_{12}H_8N_2)]^+$, Å

Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина
Катион 1		Катион 2		Катион 3		Катион 4	
N(1)—C(1)	1,326(4)	N(3)—C(13)	1,334(5)	N(5)—C(25)	1,343(5)	N(7)—C(48)	1,374(5)
N(1)—C(12)	1,366(4)	N(3)—C(24)	1,375(5)	N(5)—C(36)	1,353(5)	N(7)—C(37)	1,426(5)
N(2)—C(10)	1,323(5)	N(4)—C(22)	1,341(4)	N(6)—C(34)	1,329(5)	N(8)—C(46)	1,240(6)
N(2)—C(11)	1,360(4)	N(4)—C(23)	1,361(4)	N(6)—C(35)	1,353(4)	N(8)—C(47)	1,358(5)
C(1)—C(2)	1,384(5)	C(13)—C(14)	1,373(5)	C(25)—C(26)	1,373(7)	C(37)—C(38)	1,353(6)
C(2)—C(3)	1,363(5)	C(14)—C(15)	1,350(6)	C(26)—C(27)	1,367(7)	C(38)—C(39)	1,317(7)
C(3)—C(4)	1,405(5)	C(15)—C(16)	1,452(6)	C(27)—C(28)	1,408(5)	C(39)—C(40)	1,416(6)
C(4)—C(12)	1,409(4)	C(16)—C(17)	1,386(6)	C(28)—C(36)	1,407(5)	C(40)—C(41)	1,417(7)
C(4)—C(5)	1,431(5)	C(16)—C(24)	1,398(5)	C(28)—C(29)	1,426(5)	C(40)—C(48)	1,414(6)
C(5)—C(6)	1,351(6)	C(17)—C(18)	1,365(6)	C(29)—C(30)	1,350(5)	C(41)—C(42)	1,313(7)
C(6)—C(7)	1,438(6)	C(18)—C(19)	1,461(6)	C(30)—C(31)	1,433(5)	C(42)—C(43)	1,402(6)
C(7)—C(11)	1,410(5)	C(19)—C(20)	1,388(6)	C(31)—C(32)	1,406(5)	C(43)—C(47)	1,392(5)
C(7)—C(8)	1,413(6)	C(19)—C(23)	1,406(5)	C(31)—C(35)	1,407(5)	C(43)—C(44)	1,479(6)
C(8)—C(9)	1,371(7)	C(20)—C(21)	1,373(6)	C(32)—C(33)	1,362(6)	C(44)—C(45)	1,442(7)
C(9)—C(10)	1,401(6)	C(21)—C(22)	1,390(6)	C(33)—C(34)	1,393(5)	C(45)—C(46)	1,321(6)
C(11)—C(12)	1,438(5)	C(23)—C(24)	1,442(5)	C(35)—C(36)	1,436(5)	C(47)—C(48)	1,440(6)

Основные межатомные расстояния в анионах $[\text{Co}_2\text{B}_{26}\text{C}_6\text{H}_{32}]^{2-}$, Å

Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина
Анион 1							
Co(1)—C(49)	2,048(3)	B(1)—B(6)	1,783(5)	C(51)—B(13)	1,704(4)	C(53)—B(22)	1,728(5)
Co(1)—C(50)	2,048(3)	B(1)—B(2)	1,787(5)	C(51)—B(16)	1,703(4)	C(54)—B(23)	1,702(4)
Co(1)—C(51)	2,052(3)	B(2)—B(3)	1,773(5)	C(52)—B(10)	1,702(4)	C(54)—B(18)	1,706(5)
Co(1)—C(52)	2,060(3)	B(2)—B(7)	1,776(5)	C(52)—B(14)	1,710(4)	C(54)—B(22)	1,724(5)
Co(1)—B(13)	2,063(4)	B(2)—B(6)	1,780(5)	B(10)—B(12)	1,783(5)	B(18)—B(24)	1,786(5)
Co(1)—B(10)	2,075(3)	B(2)—B(9)	1,796(5)	B(10)—B(11)	1,804(5)	B(18)—B(23)	1,798(5)
Co(1)—B(8)	2,081(4)	B(3)—B(4)	1,765(5)	B(10)—B(14)	1,806(5)	B(18)—B(19)	1,808(5)
Co(1)—B(7)	2,101(4)	B(3)—B(7)	1,795(5)	B(11)—B(12)	1,794(5)	B(19)—B(24)	1,797(5)
Co(1)—B(11)	2,104(4)	B(4)—B(5)	1,765(5)	B(11)—B(17)	1,793(5)	B(19)—B(20)	1,804(5)
Co(1)—B(9)	2,118(3)	B(5)—B(6)	1,782(5)	B(11)—B(13)	1,811(5)	B(19)—B(25)	1,807(5)
Co(2)—C(53)	2,053(3)	B(5)—B(8)	1,796(5)	B(12)—B(14)	1,781(5)	B(20)—B(25)	1,776(5)
Co(2)—C(52)	2,058(3)	B(6)—B(8)	1,779(5)	B(12)—B(17)	1,783(5)	B(20)—B(21)	1,792(5)
Co(2)—C(54)	2,060(3)	B(6)—B(9)	1,791(5)	B(12)—B(15)	1,792(5)	B(21)—B(25)	1,773(5)
Co(2)—C(51)	2,068(3)	C(49)—C(50)	1,617(4)	B(13)—B(17)	1,786(5)	B(21)—B(22)	1,774(5)
Co(2)—B(16)	2,071(3)	C(49)—B(7)	1,698(5)	B(13)—B(16)	1,819(5)	B(21)—B(26)	1,778(5)
Co(2)—B(14)	2,073(3)	C(49)—B(3)	1,706(5)	B(14)—B(15)	1,797(5)	B(22)—B(23)	1,774(5)
Co(2)—B(18)	2,094(3)	C(49)—B(4)	1,734(5)	B(15)—B(17)	1,790(5)	B(22)—B(26)	1,777(5)
Co(2)—B(20)	2,105(3)	C(50)—B(5)	1,696(5)	B(15)—B(16)	1,803(5)	B(23)—B(26)	1,775(5)
Co(2)—B(19)	2,112(4)	C(50)—B(8)	1,713(4)	B(16)—B(17)	1,785(5)	B(23)—B(24)	1,778(5)
Co(2)—B(15)	2,115(4)	C(50)—B(4)	1,731(5)	C(53)—C(54)	1,617(4)	B(24)—B(26)	1,785(5)
B(1)—B(4)	1,773(5)	B(7)—B(9)	1,803(5)	C(53)—B(20)	1,702(5)	B(24)—B(25)	1,790(5)
B(1)—B(3)	1,774(5)	B(8)—B(9)	1,814(5)	C(53)—B(21)	1,702(5)	B(25)—B(26)	1,784(5)
B(1)—B(5)	1,775(5)	C(51)—C(52)	1,585(4)				
Анион 2							
Co(3)—C(55)	2,046(3)	B(27)—B(31)	1,786(6)	C(57)—B(43)	1,705(4)	C(59)—B(45)	1,728(5)
Co(3)—C(56)	2,051(3)	B(27)—B(30)	1,790(6)	C(57)—B(38)	1,705(4)	C(60)—B(52)	1,707(5)
Co(3)—B(41)	2,060(4)	B(28)—B(29)	1,768(6)	C(58)—B(41)	1,700(4)	C(60)—B(46)	1,708(5)
Co(3)—C(58)	2,066(3)	B(28)—B(32)	1,778(5)	C(58)—B(40)	1,716(5)	C(60)—B(45)	1,724(5)
Co(3)—B(43)	2,070(4)	B(29)—B(30)	1,772(5)	B(36)—B(37)	1,776(5)	B(44)—B(49)	1,764(6)
Co(3)—C(57)	2,073(3)	B(29)—B(33)	1,798(5)	B(36)—B(40)	1,786(5)	B(44)—B(45)	1,771(5)
Co(3)—B(33)	2,087(4)	B(30)—B(31)	1,785(6)	B(36)—B(42)	1,789(5)	B(44)—B(46)	1,781(6)
Co(3)—B(42)	2,098(4)	B(30)—B(33)	1,786(5)	B(36)—B(39)	1,792(5)	B(44)—B(48)	1,788(6)
Co(3)—B(35)	2,104(4)	B(30)—B(34)	1,796(5)	B(36)—B(41)	1,795(5)	B(44)—B(47)	1,792(6)
Co(3)—B(34)	2,114(4)	B(31)—B(32)	1,773(5)	B(37)—B(43)	1,785(5)	B(45)—B(46)	1,762(6)
Co(4)—C(60)	2,056(3)	B(31)—B(35)	1,771(5)	B(37)—B(38)	1,789(5)	B(45)—B(49)	1,764(6)
Co(4)—B(40)	2,057(4)	B(31)—B(34)	1,796(5)	B(37)—B(39)	1,789(5)	B(46)—B(47)	1,777(5)
Co(4)—C(58)	2,058(3)	B(32)—B(35)	1,787(5)	B(37)—B(42)	1,798(5)	B(46)—B(52)	1,792(5)
Co(4)—C(59)	2,063(3)	C(55)—C(56)	1,615(4)	B(38)—B(39)	1,792(5)	B(47)—B(52)	1,776(5)
Co(4)—C(57)	2,080(3)	C(55)—B(35)	1,698(5)	B(38)—B(43)	1,807(5)	B(47)—B(48)	1,793(6)
Co(4)—B(38)	2,089(4)	C(55)—B(32)	1,707(5)	B(39)—B(40)	1,811(5)	B(47)—B(51)	1,806(5)
Co(4)—B(50)	2,092(4)	C(55)—B(28)	1,727(5)	B(40)—B(41)	1,820(5)	B(48)—B(49)	1,774(6)
Co(4)—B(52)	2,106(4)	C(56)—B(29)	1,701(5)	B(41)—B(42)	1,803(5)	B(48)—B(50)	1,778(5)
Co(4)—B(39)	2,107(4)	C(56)—B(33)	1,705(5)	B(42)—B(43)	1,806(5)	B(48)—B(51)	1,788(5)
Co(4)—B(51)	2,109(4)	C(56)—B(28)	1,722(5)	C(59)—C(60)	1,620(4)	B(49)—B(50)	1,794(5)
B(27)—B(28)	1,772(5)	B(33)—B(34)	1,804(5)	C(59)—B(50)	1,696(5)	B(50)—B(51)	1,796(6)
B(27)—B(32)	1,782(6)	B(34)—B(35)	1,802(5)	C(59)—B(49)	1,705(5)	B(51)—B(52)	1,812(5)
B(27)—B(29)	1,785(6)	C(57)—C(58)	1,582(4)				

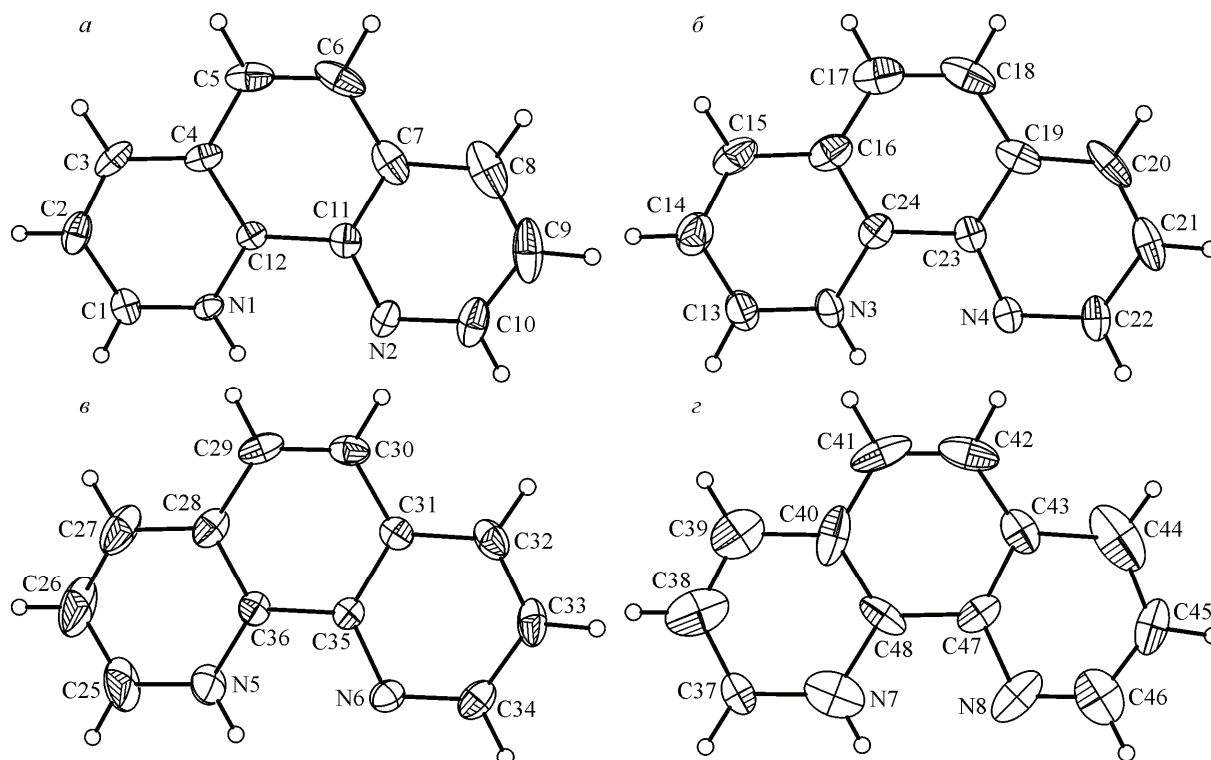


Рис. 1. Строение катионов $[\text{HPhen}]^+$ 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) в структуре 1 с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды с 50%-й вероятностью

1,365(6), 1,313(7) Å соответственно — самые короткие и по порядку величины могут рассматриваться как двойные связи C=C. Заметной разницы химически эквивалентных и наиболее длинных связей C(11)—C(12), C(23)—C(24), C(35)—C(36) и C(47)—C(48) в разных катионах не наблюдается, однако в каждом катионе есть еще по две связи такой же длины.

В катионах $[\text{HPhen}]^+$ плоскости: (I), содержащая атомы N(1), N(2), C(1)÷C(12), (II) с атомами N(3), N(4), C(13)÷C(24), (III) с атомами N(5), N(6), C(25)÷C(36) и (IV) с атомами N(7), N(8), C(37)÷C(48) — компланарны в пределах среднеквадратичных отклонений 0,017, 0,021, 0,028 и 0,020 Å соответственно. Наибольшие отклонения ряда атомов от плоскостей катионов не превышают 0,053 Å. Двугранные углы между среднеквадратичными плоскостями катионов (I) и (II), (I) и (III), (I) и (IV), (II) и (III), (II) и (IV), (III) и (IV) равны 29,7, 30,5, 4,1, 2,0, 33,3, и 33,9° соответственно, т.е. катионы 1 и 4, 2 и 3 почти параллельны друг другу. Двугранные углы между среднеквадратичными плоскостями катионов (I), (II), (III), (IV) с плоскостью (100) равны 20,8, 14,1, 13,5, и 23,3° соответственно.

Анионы представляют собой три икосаэдрических фрагмента, связанных друг с другом в цепочку общими вершинами, которые заняты атомами Co(1) и Co(2) в анионе 1 и атомами Co(3) и Co(4) в анионе 2 (рис. 2). На концах цепочки располагаются Dcb-лиганды, в центре — дикарбаканастидный лиганд Dcc. В итоге в каждом анионе две плоскости $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ от двух соседних лигандов Dcb и Dcc связаны с каждым из атомов Co по η^5 -типу, образуя сэндвичевую асимметричную структуру. Расположение атомов C в концевых лигандах Dcb соответствует полностью заслоненной (син-перу-планарной) конформации с торсионными углами C(50)—C(49)—C(53)—C(54) и C(56)—C(55)—C(60)—C(59), равными $-4,0$ и $-5,3^\circ$ для анионов 1 и 2 соответственно. Среднеквадратичные плоскости, определяемые двумя пятиугольными гранями $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$, у атомов Co(*n*) почти параллельны, двугранные углы (φ) равны 3,9, 2,7, 4,4 и 5,3° для $n = 1, 2, 3$ и 4 соответственно. Атомы Co(*n*) удалены от них фактически на одинаковые расстояния, равные 1,470 [Dcb(1)] и 1,465 Å [Dcc(1)], $n = 1$; 1,480 [Dcb(2)] и 1,475 Å [Dcc(1)], $n = 2$; 1,475 [Dcb(3)] и 1,470 Å [Dcc(2)], $n = 3$; 1,475 [Dcb(4)] и 1,481 Å [Dcc(2)], $n = 4$. Пять атомов

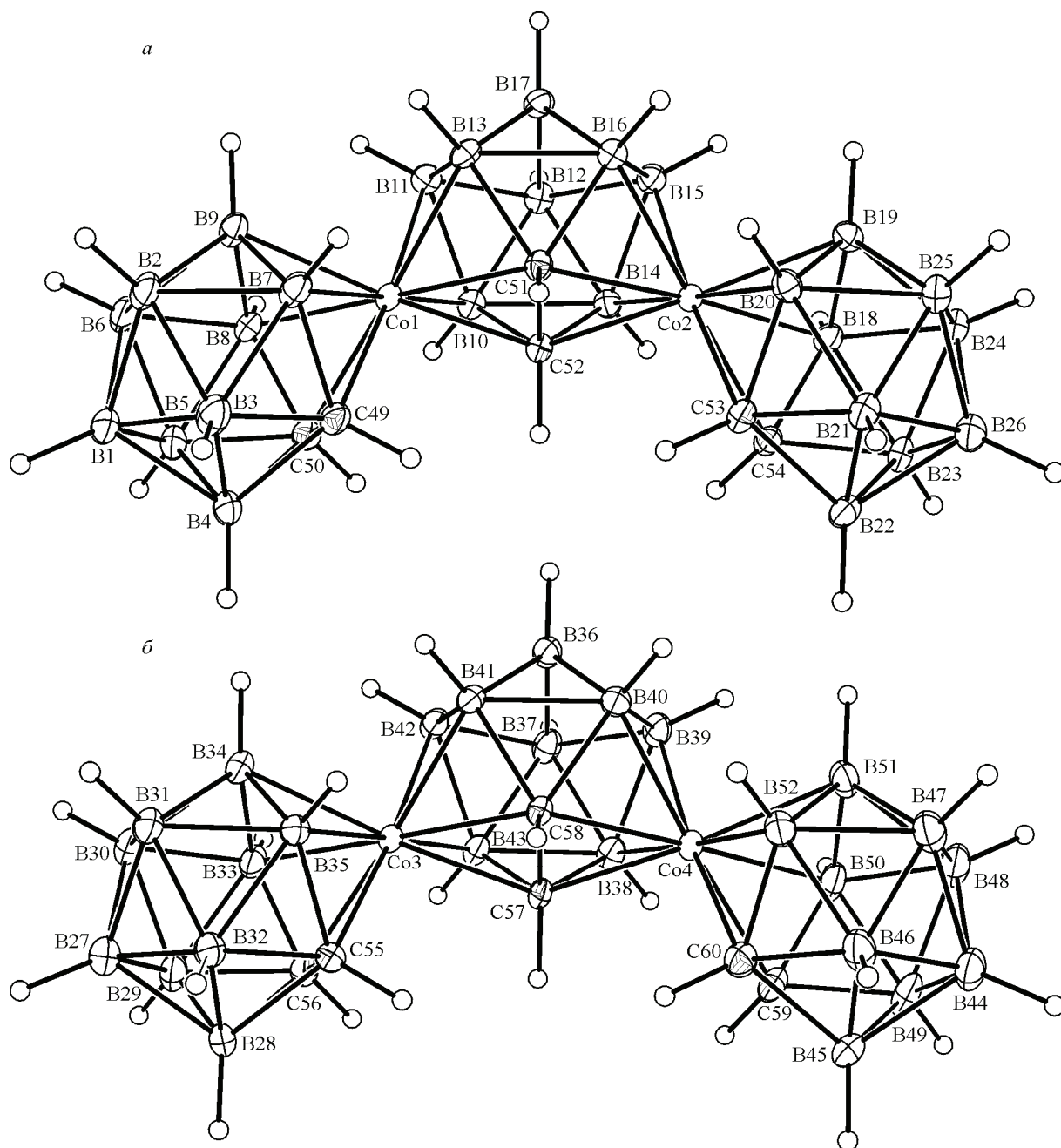


Рис. 2. Строение анионов $[\text{Co}_2\text{V}_{26}\text{C}_6\text{H}_{32}]^{2-}$ 1 (а) и 2 (б) в структуре 1 с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды с 50%-й вероятностью

$\{\text{C}_2\text{V}_3\}$ в каждой грани не точно компланарны, имеют конформации *конверта*: грани C(49)—C(50)—V(8)—V(9)—V(7) и C(51)—C(52)—V(10)—V(11)—V(13) у Co(1); C(51)—C(52)—V(14)—V(15)—V(16) и C(53)—C(54)—V(18)—V(19)—V(20) у Co(2); C(55)—C(56)—V(33)—V(34)—V(35) и C(57)—C(58)—V(41)—V(42)—V(43) у Co(3); C(57)—C(58)—V(40)—V(39)—V(38) и C(59)—C(60)—V(52)—V(51)—V(50) у Co(4) изогнуты по линиям V(7)···V(8) и V(10)···V(13); V(14)···V(16) и V(18)···V(20); V(33)···V(35) и V(41)···V(43); V(38)···V(40) и V(50)···V(52) с углами φ 2,4 и 3,7°, 4,1 и 2,3°, 2,4 и 3,8°, 4,0 и 2,0° соответственно.

В нижних пентагональных поясах лигандов Dcb(n) ($n = 1\div 4$) компланарность выдерживается лучше, но и они имеют конформации *конверта*: грани V(2)—V(3)—V(4)—V(5)—V(6) [Dcb(1)]; V(21)—V(22)—V(23)—V(24)—V(25) [Dcb(2)]; V(28)—V(29)—V(30)—V(31)—V(32)

[Dcb(3)]; В(45)—В(46)—В(47)—В(48)—В(49) [Dcb(4)] изогнуты по линиям В(3)···В(5), В(22)···В(25), В(29)···В(32), В(46)···В(48) с углами φ 1,0, 0,8, 0,7, 0,6° соответственно. Пентагональные пояса В(10)—В(12)—В(17)—В(13)—Co(1) и В(14)—В(12)—В(17)—В(16)—Co(2) Dcc(1)-лиганда, содержащие атомы Co(1) и Co(2), В(41)—В(36)—В(37)—В(43)—Co(3) и В(40)—В(36)—В(37)—В(38)—Co(4) Dcc(2)-лиганда, содержащие атомы Co(3) и Co(4), гофрированы более значительно, они также имеют конформацию *конверта* с изгибом по линиям В(10)···В(13), В(14)···В(16), В(41)···В(43), В(38)···В(40) с углами φ 170,8, 8,8, 10,0, 170,7°. Отклонения атомов от среднеквадратичных плоскостей {Co(*n*)В₄} не превышают 0,083 Å. Углы φ между пентагональными поясами в каждом икосаэдрическом фрагменте для атомов Co(*n*) равны 1,3 и 2,0° для Dcb(1)- и Dcc(1)-лигандов; 1,6 и 1,9° для Dcb(2)- и Dcc(1)-лигандов; 1,5 и 2,1° для Dcb(3)- и Dcc(2)-лигандов; 1,4 и 2,1° для Dcb(4)- и Dcc(2)-лигандов соответственно. Расположение векторов С—С в координационной геометрии вокруг атомов Co(*n*) соответствует квази-*gosh*-конфигурации с углами 31,1, 35,1, 37,3 и 32,7° для *n* = 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Хотя анионный скелет в соединении **I** такой же, как в соединении с катионом цезия Cs₂(В₉С₂Н₁₁)Co(В₈С₂Н₁₀)Co(В₉С₂Н₁₁)·Н₂O (далее **II**) [11], однако мы не обнаружили ротационной изомерии в расположении икосаэдрических фрагментов, в отличие от соединения **II**, в котором в одном из концевых Dcb-лигандов была зафиксирована разупорядоченность одного из атомов С по двум позициям, каждая из которых занята наполовину. Обе эти позиции — соседние с той, которая занята вторым атомом С полностью. Структура **I** — полностью упорядочена. При игнорировании различий между В и С анионы имеют приблизительно точечную симметрию $C_{2v} = 2mm$, причем одна из зеркальных плоскостей в анионе 1 содержит атомы В(12), В(17), С(51) и С(52) центрального икосаэдрического фрагмента, а вторая перпендикулярна первой и делит пополам связи между атомами В(12), В(17) и С(51), С(52). Двойная ось симметрии проходит через линию пересечения этих двух зеркальных плоскостей. В анионе 2 одна из зеркальных плоскостей содержит атомы В(36), В(37), С(57) и С(58) центрального икосаэдрического фрагмента, а вторая перпендикулярна первой и делит пополам связи между атомами В(36), В(37) и С(57), С(58). Двойная ось симметрии проходит также через линию пересечения этих двух зеркальных плоскостей. Ось Dcb(1)-лиганда Co(1)—В(1) образует угол 115,1° с осью Dcb(2)-лиганда Co(2)—В(26). Ось Dcb(3)-лиганда Co(3)—В(27) образует угол 117,5° с осью Dcb(4)-лиганда Co(4)—В(44); идеальное значение для правильных икосаэдров равно 116,5°. В структуре **II** аналогичный угол составлял 117°. Атомы кобальта Co(1) и Co(2), Co(3) и Co(4) в анионах структуры **I** отстоят друг от друга на 3,787 и 3,807 Å соответственно.

Расстояния от атомов Со до координирующих атомов В и С карборановых лигандов укладываются в интервалы 2,057(4)—2,118(3), 2,046(3)—2,080(3) Å со средними значениями 2,092(4) и 2,059(3) Å. Первые несколько больше вторых, что качественно согласуется с большим ковалентным радиусом В (0,88 и 0,77 Å для В и С соответственно). Кластерные атомы С располагаются на расстояниях в интервале 1,582(4)—1,620(4) Å, среднее 1,606(4) Å. Кластерные расстояния В—В и В—С лежат в интервалах 1,764(6)—1,820(5) и 1,696(5)—1,734(5) Å. Они находятся в хорошем соответствии с аналогичными расстояниями в биядерном анионе Со(III) [Co₂В₂₆С₆Н₃₂]²⁻, представленными ранее [3, 11].

На рис. 3 показана упаковка строительных блоков кристаллической структуры **I** в проекции на плоскость (100). Между строительными блоками есть разнообразные взаимодействия, обсуждение их выходит за рамки данной работы. Отметим только, что катионы посредством π—π-взаимодействий уложены в стопки вдоль примерно оси *a*. Стопки в начале координат и на серединах ребер элементарной ячейки по осям *b* и *c* сложены из катионов 1 и 4, а смещенные примерно на 1/4 по осям *b* и *c* — из катионов 2 и 3.

Таким образом, результатом этого исследования является получение данных об особенностях структурных компонентов в сложном соединении 2{[HPhen]₂[(В₉С₂Н₁₁)₂Co₂(В₈С₂Н₁₀)]}·3СН₃СН·3Н₂O. В структуре происходит заметное искажение геометрии катионов [HPhen]⁺ и анионов. В анионах происходит формирование квази-*gosh*-конфигурации пар атомов —С—С— в лигандах Dcb и Dcc.

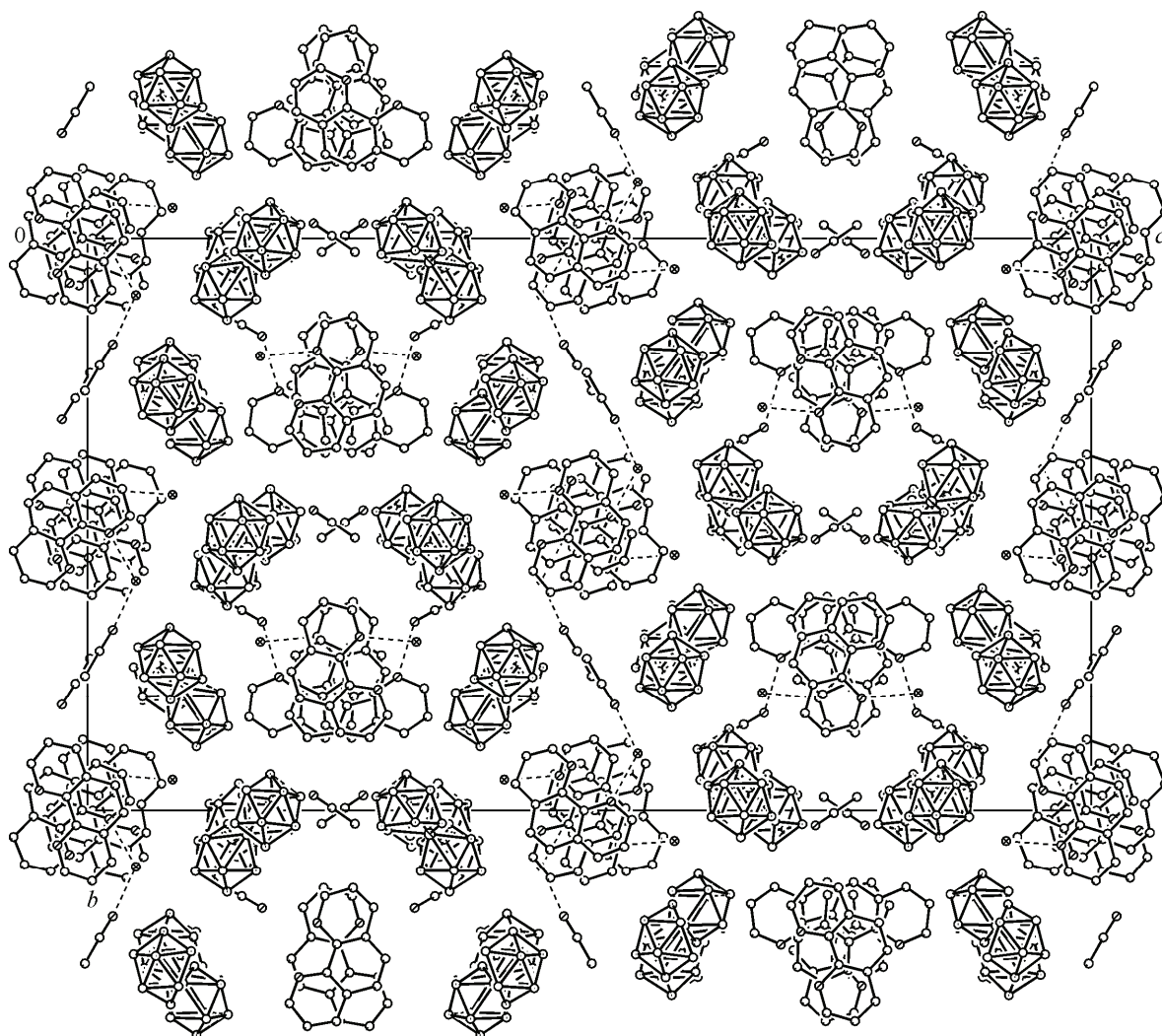


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $2\{[\text{HPhen}]_2[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}_2(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})]\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на плоскость (100).

Атомы водорода опущены. Пунктиром показаны водородные связи между катионами $[\text{HPhen}]^+$ и молекулами ацетонитрила и воды

Авторы благодарят Д.Ю. Наумова за помощь при проведении рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Надолинный В.А., Полянская Т.М., Дроздова М.К. и др. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 5. – С. 370 – 377.
2. Полянская Т.М., Дроздова М.К., Волков В.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1174 – 1179. Polyanskaya T.M., Drozdova M.K., Volkov V.V. // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**, N 6. – P. 1139 – 1144.
3. Полянская Т.М., Волков В.В., Дроздова М.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 45. – С. 730 – 740. Polyanskaya T.M., Volkov V.V., Drozdova M.K. // J. Struct. Chem. – 2005. – **46**, N 4. – P. 708 – 718.
4. Волков В.В., Дроздова М.К., Полянская Т.М. и др. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 6. – С. 436 – 443.
5. Волков О.В., Воронина Г.С., Волков В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 4. – С. 977 – 983.
6. Мякишев К.Г., Волков В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – № 12, вып. 5. – С. 111 – 116.
7. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – Germany: University of Gottingen, 1998.
9. Cambridge Structural Database. Version 5.32, 2010. University of Cambridge, UK.
10. Nishigaki S., Yoshioka H., Nakatsu K. // Acta Crystallogr. – 1978. – **B34**, N 3. – P. 875 – 879.
11. Clair D. St., Zalkin A., Templeton D.H. // Inorg. Chem. – 1969. – **8**, N 10. – P. 2080 – 2086.