На правах рукописи

Albaus

Авдеева Варвара Владимировна

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЕКАГИДРО-*КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА [B₁₀H₁₀]²⁻ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ [B₁₀Cl₁₀]²⁻ И [B₂₀H₁₈]²⁻ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ

Специальность 02.00.01- Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва 2017

Официальные оппоненты:	Карасик Андрей Анатольевич доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова», Казанский научный центр Российской академии наук
	Асланов Леонид Александрович доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный
	университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет Боярский Вадим Павлович
	доктор химических наук, профессор кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии
Ведущая организация:	Федеральноегосударственноебюджетноеучреждениенауки«Институтэлементоорганическихсоединенийим.Несмеянова»Российской академии наук

Защита состоится 20 декабря 2017 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан 12 октября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01 при ИОНХ РАН

кандидат химических наук

tur

Быков Александр Юрьевич

Актуальность проблемы. Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) занимают особое место в химии координационных соединений. Свойства бора, которые определяются кластерных анионов наличием В них электронодефицитных трехцентровых двухэлектронных связей и избыточной делокализованной электронной плотности, позволяют кластерным анионам бора присоединять нуклеофилы, играть роль внутрисферных лигандов, участвовать в специфических взаимодействиях с молекулами органических лигандов, растворителей или органическими катионами. Разнообразие образующихся соединений открывает возможности сравнительного изучения реакционной способности кластерных анионов бора И структурных характеристик образующихся соединений.

В настоящей работе изучена реакционная способность трёх представителей кластерных анионов бора – декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и декахлоро-клозо-декаборатного $[B_{10}Cl_{10}]^{2}$ производных, аниона И его октадекагидро-эйкозаборатного $[trans-B_{20}H_{18}]^{2}$. Выбранные аниона представители кластерных анионов бора позволяют проследить влияние природы кластера и его размера на реакционную способность в реакциях с металлами. Геометрия кластерных анионов бора, наличие апикальных и экваториальных атомов бора позволяет выявить специфическую позиционную изомерию в образующихся комплексах с внутрисферными кластерными анионами бора, обусловленную положением атомов металла относительно кластеров бора. Варьирование объемных природы металлакомплексообразователя, лигандов, условий проведения реакций позволяет процессы, сопровождающие реакции комплексообразования выявить И вносящие существенные коррективы в ход основных процессов.

Анализ особенностей строения синтезированных соединений позволяет сделать основополагающие выводы о влиянии различных факторов на протекание процессов комплексообразования в системах металл-кластерный анион бора. Полученныые данные могут рассматриваться как вклад в развитие координационной химии переходных металлов, а также важны с позиций расширения путей использования комплексных соединений с кластерными анионами бора при создании новых промышленно важных материалов, разработке новых магнитных материалов, создании новых супрамолекулярных структур и др.

Целью исследования фундаментальных является создание основ процессов комплексообразования с участием декагидро-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в зависимости от металла-комплексообразователя. В работе изучены природы реакции комплексообразования металлов в присутствии N-, О- и Р-содержащих лигандов L и кластерных анионов бора с учетом процессов, сопровождающих реакции комплексообразования; исследованы фундаментальные проблемы особенностей строения синтезированных соединений.

В качестве объектов исследования выбраны: анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻; в качестве металлов-комплексообразователей использовали соли металлов-мягких кислот по Пирсону (Cu(I), Ag(I), Au(I), Pb(II)), жестких кислот (Fe(III), Co(III), Au(III)), а также соли металлов, которые относятся к промежуточной группе (Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II)); в качестве лигандов L применяли трифенилфосфин (Ph₃P), аммиак (NH₃), 1,2-диаминобензол (DAB) и N-содержащие гетероциклические соединения: 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридил (Bipy), 2,2'-бипиридиламин (BPA), 5N-фенантридин (5NPhen), производные бензимидазола $C_{13}N_3H_{11}$ и $C_{15}N_3H_{13}$.

Предметом исследования является реакционная способность кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ в реакциях комплексообразования, определение условий синтеза комплексов внешнесферными с И внутрисферными кластерными анионами бора, определение условий протекания процессов комплексообразования и конкурирующих процессов, строение образующихся соединений, их спектральные характеристики, характер связей в образующихся соединениях (трехцентровые двухэлектронные связи (3ц2э) МНВ И M-H-B **(B** последней присутствует мостиковый атом водорода), специфические связи В-Н...Х или В-СІ...Х, изомерия комплексных соединений металлов с кластерными анионами бора.

Задачами настоящего исследования являются:

• Изучение реакционной способности анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в зависимости от природы металла-комплексообразователя в присутствии нейтральных лигандов L;

• Изучение процессов, сопровождающих реакции комплексообразования: окислительно-восстановительные реакции с участием солей металлов и кластеров бора, замещение терминальных атомов водорода в декагидро-*клозо*декаборатном анионе, протонирование органических лигандов в результате гидролиза солей металлов с образованием катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора;

• Определение состава и строения образующихся комплексов, условий и закономерностей их образования;

✤ Исследование особенностей строения соединений с учетом образующихся типов связей (3ц2э связей М−Н−В и МНВ, вторичных взаимодействий В−Н...Х или В−С1...Х) и различных видов изомерии, связанной с геометрией самих кластеров (позиционной, геометрической) и окружением металлов-комплексообразователей (связевой, конформационной).

Научная новизна. Получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов Cu(I)/Cu(II), Ag(I), Au(I)/Au(III), Fe(II)/Fe(III), Co(II)/Co(III), Ni(II), Mn(II), Pb(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{10}H_9Cl]^{2^-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2^-}$ в присутствии нейтральных органических лигандов L. Определено влияние металла, кластерного аниона бора и лиганда на ход процессов комплексообразования, состав и строение образующихся продуктов, а также факторы, определяющие условия образования комплексов с кластерными анионами бора в качестве внутрисферных и внешнесферных лигандов.

Впервые систематически исследованы процессы, сопровождающие реакции комплексообразования с участием кластерных анионов бора, определено влияние реагентов и условий реакций на ход процессов, состав и строение

образующихся продуктов. Впервые изучены окислительно-восстановительные реакции в системах атом металла (Cu, Fe, Co, Au) / азагетероциклический лиганд (Bipy, Phen, BPA) / кластерный анион бора $[B_{10}H_{10}]^{2}$, $[B_{20}H_{18}]^{2}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2}$. Разработан новый подход к синтезу замещенных производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в ходе реакций комплексообразования кобальта и меди на воздухе, которые содержат заместителя молекулу лиганда L. условиях В качестве В протонирования лигандов L (при гидролизе катионов металлов) получены *катионно-анионные соединения* с катионами LH^+ , LH_2^+ и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ разработаны методы синтеза первых биядерных и полимерных комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора и азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA).

Впервые получены первые примеры моноядерных комплексов серебра(I) с Ph_3P и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и биядерных комплексов серебра(I) с Ph_3P и анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Для аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ впервые для кластеров бора получены комплексы серебра(I) с внутрисферным кластерным анионом бора, содержащие связь через мостиковый атом водорода М–Н–В.

Разработаны методы синтеза комплексов меди(I), меди(II) и смешанновалентных соединений меди(I,II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA, 5NPhen).

Впервые проведена обратимая *твёрдофазная изомеризация* димерного аниона [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ \leftrightarrow [*iso*-B₂₀H₁₈]²⁻ в кристаллах комплексов серебра(I) с Ph₃P и свинца(II) с Віру под действием УФ-облучения (*trans* \rightarrow *iso*) и температуры (*iso* \rightarrow *trans*). Кроме того, впервые анион [*iso*-B₂₀H₁₈]²⁻ получен из раствора, содержащего [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ в DMF, в ходе комплексообразования серебра(I) с Ph₃P без УФ-облучения.

Впервые изучены реакции комплексообразования металлов с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$, получен первый комплекс с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$. Установлена способность аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ участвовать в *специфических взаимодействиях* В–Сl...X (X = O, N) с молекулами растворителя или нейтральных лигандов, входящих в состав комплексов, впервые подтвержденная методом ³⁵Cl ЯКР спектроскопии, который позволяет из всего набора коротких контактов, обнаруживаемых методом РСА, выявить те, которые вносят вклад в образование связей с атомами хлора.

Обобщены особенности строения синтезированных соединений: обсуждены 3ц2э связи МНВ и М–Н–В, которые образуют кластерные анионы бора с металлами; изучены различные виды изомерии в соединениях; обсуждены специфические взаимодействия с участием кластерных анионов бора.

Практическая значимость Разработанные синтетические работы. подходы к получению комплексных соединений могут быть использованы при координационных целенаправленном синтезе соединений с заданными свойствами. Использование кластерных анионов в качестве лигандов координационной химии переходных металлов открывает широкие возможности синтеза новых классов координационных соединений различного состава и строения. Комплексы с легко замещающимися лигандами [ML₆][B₁₀H₁₀] (M = Co, Ni; L = DMF, DMSO) использованы в твердофазном синтезе комплексов $[ML_3][B_{10}H_{10}]$ (L = Bipy, Phen), а также для низкотемпературного синтеза боридов Комплексные соединения основе металлов. на димерного макрополиэдрического кластера позволили синтезировать первые примеры молекулярных переключателей, в основе которых лежит контролируемая обратимая изомеризация $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-} \leftrightarrow [trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$. Разработаны новые пути синтеза замещенных производных $[B_{10}H_8Phen]$, $[B_{10}H_9L]^-$ (L = Bipy, BPA), которые включают реакции, протекающие во внутренней координационной предоставляет возможность синтеза сфере металла, что прекурсоров перспективных борнейтронозахватной соединений, для целей терапии. Синтезированные моно-, би- и тетраядерные комплексы меди(II) предоставляют возможности для изучения обменных процессов в полученных соединениях. Комплексы металлов с кластерными анионами бора могут найти применение при создании металломатричных композитов с наполнителями из соединений кластерные анионы бора могут быть бора; использованы В качестве хелатирующих лигандов для селективного выведения тяжелых металлов. Введение солей $[B_{10}H_{10}]^{2}$ в силикатную матрицу жидкого стекла за счет специфических взаимодействий позволило создать первый высокотеплостойкий борнейтронозащитный материал (патент RU 2550156 C1).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Реакционная способность кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^2$, $[B_{10}Cl_{10}]^2$ и $[B_{20}H_{18}]^2$ в реакциях комплексообразования металлов (Cu(I)/Cu(II), Ag(I), Au(I)/Au(III), Fe(II)/Fe(III), Co(II)/Co(III), Ni(II), Mn(II), Pb(II)) в присутствии нейтральных органических лигандов L с учетом влияния природы металла на реакционную способность кластерных анионов бора;

комплексообразования: 2. Процессы, сопровождающие реакции окислительно-восстановительные реакции с участием кластерных анионов бора катионов металлов в высоких степенях окисления, замещение экзо-И $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, протонирование водорода В полиэдрических атомов анионе органических лигандов L как результат гидролиза катионов металлов;

3. Особенности строения синтезированных соединений: специфические взаимодействия, в которых участвуют кластерные анионы бора, различные виды изомеров, связанные с геометрией борных кластеров и окружением металлов-комплексообразователей.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих международных и отечественных конференциях: Европейской конференции по химии бора EuroBoron 5 (Edinburgh, UK, 2010), EuroBoron 6 (Radziejowice, Poland, 2013), EuroBoron 7 (Суздаль, 2016); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011); Международной конференции по химии бора ImeBoron XIV (Niagara Falls, Canada, 2011), ImeBoron XV (Prague, Czech Republic, 2014); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012); International conference "Organometallic and Coordination chemistry: fundamental and applied aspects" (Нижний Новгород, 2013); конференции молодых ученых ИОНХ РАН (2011, 2015, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016). Отдельные разделы исследования отмечены медалью РАН

с премией для молодых учёных (2013) и Главной Премией МАИК «Наука/ ИНТЕРПЕРИОДИКА» за лучшие публикации в научных журналах (2014).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 30 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, 1 патенте и 18 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

сформулированы вклад автора. Автором самостоятельно Личный основные задачи; проведен критический анализ литературных источников по теме диссертации; выполнен основной объем работ по синтезу новых соединений, часть исследований выполнена студентами под руководством диссертанта; совместно с соавторами проанализирован массив полученных синтезированных соединений, физико-химических данных на основании обобщены которого автором закономерности протекания процессов комплексообразования и сопутствующих процессов, выявлены особенности координации кластерных анионов бора в комплексах металлов, включающие вопросы многоцентровых связей, изомерии и вторичных взаимодействий, сформулированы выводы.

Связь работы с научными программами. Работа проводилась при поддержке Программ Президиума РАН (№8), ОХНМ (№7), НШ (434.2012.3, 596.2014.3, 6541.2016.3), РФФИ (10-03-00470, 12-03-31173), МК-1728.2013.3, МД-3876.2011.3, РНФ 14-13-01115.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава I), четырех глав результатов и обсуждения (главы II-V), экспериментальной части (глава VI), выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 296 страницах, содержит 18 таблиц, 184 рисунка, 13 схем. Библиография включает 231 ссылку на литературные источники.

Благодарности. Автор искренне признателен академику Н. Т. Кузнецову за научные консультации по вопросам, обсуждаемым в работе. Автор выражает признательность и благодарность д.х.н. Е. А. Малининой за постоянное внимание и помощь на всех этапах выполнения диссертации.

И. Поляковой Автор бесконечно благодарен к.х.н. H. И К.Х.Н. А. В. Вологжаниной (ИНЭОС) за проведение экспериментов РСА, без которых настоящее исследование было бы невозможно. Автор выражает глубокую признательность к.х.н. Л. В. Гоевой и вед. техн. О. Н. Белоусовой за запись ИКи ЭСП-спектров соединений и интерпретацию полученных данных; д.х.н. Э. А. Кравченко за проведение и интерпретацию ³⁵Cl ЯКР-экспериментов; к.х.н. Г. А. Бузанову за проведение РФА; к.х.н. Н. Н. Ефимову, к.х.н. А. В. Ротову и д.х.н. В. В. Минину за проведение и интерпретацию ЭПР-исследований и магнитной восприимчивости; к.ф-м.н. В. И. Привалову и н.с. Г. А. Разгоняевой за съемку ЯМР-спектров. Автор выражает признательность бывшим студенткам МИТХТ Е.О. Фирсовой и Е.Ф. Сафроновой, а также к.х.н. А.Э. Дзиовой, в сотрудничестве с которыми проведена часть экспериментальных исследований.

Автор выражает огромную благодарность чл.-корр. РАН К. Ю. Жижину за бесценные советы и научные наставления.

Автор выражает свою признательность всем соавторам и коллегам за участие в выполнении и обсуждении данной работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение обосновывает актуальность темы выполняемого исследования, выбор объектов и предмета исследования, определяет цели и задачи работы.

Глава I (обзор литературы) посвящена обзору сведений, имеющихся в литературных источниках, по теме: «Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12) в реакциях комплексообразования». В главе обобщены известные теоретические и экспериментальные данные о строении и особенностях химической связи в кластерных анионах бора $[B_nH_n]^{2-}$; проведена оценка современного состояния химии комплексных соединений металлов с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ и их производными, рассмотрены синтез и строение известных комплексов с кластерными анионами бора.

Глава II. Реакционная способность аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов L

Кластерные анионы бора, будучи мягкими основаниями по Пирсону, являются *внутрисферными лигандами* в комплексах, содержащих в качестве металлоцентра ионы **металлов-мягких кислот** (таких как Cu(I), Ag(I), Pb(II)).

В отсутствие органических лигандов L в реакционном растворе взаимодействие $[M_2[B_{10}H_{10}]]$ (M = Cu(I), Ag(I)) с $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$ в ацетонитриле приводит к синтезу полимерных *анионных комплексов* <u>меди(I)</u> и серебра(I):

 $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}] + [M_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN} Ph_4P[M[B_{10}H_{10}]] (M = Cu(I), Ag(I))$

Оба комплекса содержат катионы Ph_4P^+ и бесконечные цепи, образованные чередующимися анионами $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ и атомами металла. $\{Ph_4P[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ является первым примером комплекса с координацией аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ атомами металла *вершиной* борного кластера с образованием связи CuHB (Puc. 1a). Расстояние Cu–B 2.160 и 2.187 Å, угол CuHB ~120°. В комплексе серебра(I) (рис. 1б) реализуется *реберно-граневая координация* аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ атомом металла. Расстояния Ag–B 2.441–2.547 Å, Ag–H 2.092–2.455 Å.



Рис. 1. Строение $\{Ph_4P[Cu^IB_{10}H_{10}]\}_n$ (a) и $\{Ph_4P[Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ (б).

При взаимодействии [$Cu_2^{I}[B_{10}H_{10}]$] с лигандами *Bipy* и *Phen* образуются биядерные комплексы [$M_2L_4[B_{10}H_{10}]$], в которых анион [$B_{10}H_{10}$]²⁻ является мостиковым лигандом и координируется атомами металла **апикальными** *ребрами* с образованием 3ц2э связи МНВ.

 $[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2L \xrightarrow{CH_{3}CN} [Cu_{2}^{I}L_{2}[B_{10}H_{10}]] (L = Bipy, Phen)$

Координационное окружение каждого атома Cu(I) образуют бидентатная молекула L и анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$. В соединении $[Cu_2^I(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 2а) анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ координируется двумя атомами Cu(I) **апикальным ребром** 1-2 и противоположной **апикальной гранью** 8-9-10, в $[Cu_2^I(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 2б) – **апикальными гранями** 1-2-3 и 7(9)-8-10. В обоих комплексах образуются связи (CuHB) и Cu–B(H): Cu–B 2.119(4)–2.357(4) Å, Cu–H 1.54–2.34 Å (для Bipy); Cu– В 2.119(4)–2.497(4) Å, Cu–H 1.81–2.27 Å (для Phen).



Рис. 2. Строение [Cu^I₂(Bipy)₂[B₁₀H₁₀]] (а) и [Cu^I₂(Phen)₂[B₁₀H₁₀]] (б).

В реакции комплексообразования $[Cu_2^{I}[B_{10}H_{10}]]$ с монодентатным лигандом *5NPhen* в ацетонитриле образуется комплекс 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2^{I}(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 3а). При использовании в качестве исходного реагента ундекагидродекаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^{-1}$ получен комплекс 1-2, 1-4 $[Cu_2^{I}(5Nphen)_4[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 3б).

 $\begin{bmatrix} Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}] + 4 \text{ (5NPhen)} & \xrightarrow{CH_{3}CN} 1-2, 7(8)-10 \begin{bmatrix} Cu_{2}^{I}(5NPhen)_{4}[B_{10}H_{10}] \end{bmatrix} \\ (Et_{3}NH)[B_{10}H_{11}] + 2CuCl + 4 \text{ (5NPhen)} & \xrightarrow{CH_{3}CN} 1-2, 1-4 \begin{bmatrix} Cu_{2}^{I}(5NPhen)_{4}[B_{10}H_{10}] \end{bmatrix} \end{bmatrix}$

Комплексы выпадают сольватов 1-2, 7(8)-10 В виде $[Cu^{I}_{2}(5NPhen)_{4}[B_{10}H_{10}]] \cdot 2CH_{3}CN$ и 1-2, 1-4 $[Cu^{I}_{2}(5NPhen)_{4}[B_{10}H_{10}]] \cdot 0.85CH_{3}CN$. являются позиционными изомерами, которые различаются Соединения реберной координацией кластерного аниона бора металлом. В обоих комплексах окружение атомов Cu(I) образовано кластерным анионом бора за счет образования двух связей CuHB и атомами N двух молекул 5NPhen. В комплексе 1-2, 7(8)-10 [Cu¹₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]] (рис. 3а) связи Cu–B(H) с апикальными атомами бора короче связей с экваториальными атомами (Cu(1)–В 2.219(4) и 2.244(4) Å; Cu(2)-В 2.253(4) и 2.280(4) Å). Во втором комплексе (рис. 5б) наблюдается координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ребрами B(1)-B(2) и B(1)-B(4), имеющими общую апикальную вершину B(1). 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).



а) б) **Рис. 3.** Строение позиционных изомеров 1-2, 7(8)-10 [$Cu_2^{I}(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]$] (а) и 1-2, 1-4 [$Cu_2^{I}(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]$] (б).

Все вышеописанные реакции комплексообразования меди(I) проводились на воздухе, при этом не происходило изменение степени окисления меди. При проведении реакции комплексообразования в присутствии **BPA** при комнатной температуре происходит окисление меди(I) до меди(II) под действием кислорода воздуха (описанное в главе III.1). Предотвратить окисление меди(I) удалось только при проведении реакции в атмосфере азота с образованием комплекса меди(I) [Cu^I₂(BPA)₂[B₁₀H₁₀]], строение которого аналогично вышеописанным комплексам [Cu^I₂L₂[B₁₀H₁₀]] (L = Bipy, Phen, 5NPhen):

 $[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2 BPA \xrightarrow{CH_{3}CN, \text{ ammoc} \text{ depa asoma}} [Cu_{2}^{I}(BPA)_{2}[B_{10}H_{10}]]$

Методом РСА определена модель строения $[Cu_2^I(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$, уточнить структуру не представляется возможным. Атомы Cu координируют кластерный анион бора апикальными ребрами B(1)–B(2) и B(7(8))–B(10).

Помимо меди(I), в работе изучены реакции комплексообразования серебра(I), еще одного представителя металлов-мягких кислот. При проведении реакции комплексообразования <u>серебра(I)</u> с избытком Ph_3P в DMF образуется моноядерный комплекс серебра(I) [Ag(Ph_3P)_4][(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]].

 $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + 6 Ph_3P + AgNO_3 \xrightarrow{DMF} [Ag(Ph_3P)_4][(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]$

Согласно данным РСА, катионная часть комплекса представляет собой катионный комплекс серебра(I) $[Ag(Ph_3P)_4]^+$, а анионная часть – моноядерный cepe $fipa(I) [(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]^{-}$, комплекс анионный В котором металл анион координирует кластерный бора ребром, соединяющим лва Такой моноядерный анионный комплекс экваториальных пояса. серебра обнаружен впервые. Расстояние Ад–В составляет 2.618–2.711 Å.

В реакции комплексообразования серебра(I) с перхлорированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в присутствии Ph₃P образуется $[Ag(Ph_3P)_3(H_2O)]_2[B_{10}Cl_{10}]] \cdot 2DMF$ с внешнесферным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$:

$$(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] + 4 \text{ Ph}_3\text{P} + 2 \text{ AgNO}_3 \xrightarrow{\text{DMF}} [\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$$

В комплексе серебра(I) с Ph_3P кластерный анион бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является внутрисферным лигандом, тогда как анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в аналогичном комплексе играет роль внешнесферного лиганда. Принимая во внимание различие в строении комплексных соединений Ag(I), интересно было определить влияние одного атома хлора на координационную способность борного кластера. Для этого в реакциях комплексообразования Ag(I) использовали в качестве исходных реагентов смесь $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ (в соотношении 1 : 1). Согласно первому пути, исходную смесь обрабатывали водным раствором AgNO₃, образующийся комплекс $[Ag_2[B_{10}H_{10-x}Cl_x]]$ (x = 0; 1) растворяли в избытке Ph₃P в ацетонитриле; из реакционного раствора выпадали кристаллы [Ag(Ph₃P)₄][Ag(Ph₃P)₂[B₁₀H_{9,14}Cl_{0,86}]]. Согласно данным PCA, состава в соединении сокристаллизуются комплексы, содержащие $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ (в соотношении 14 : 86), атом серебра координирует анион $[2-B_{10}H_9Cl]^{2-}$ по апикальному ребру со стороны, противоположной положению атома хлора (рис. 4a). Расстояние Ag-B 2.756(6), 2.582(6) Å; Ag-H 2.10 и 2.28 Å.

Согласно другому пути, к раствору той же смеси солей $[Bu_4N]_2[B_{10}H_{10}]$ и $[Bu_4N]_2[B_{10}H_9C1]$ в DMF добавляли AgNO₃ и избыток Ph₃P, растворенные в DMF. В этом случае из реакционного раствора выпадают кристаллы изомерного комплекса $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{9.5}Cl_{0.5}]]$, который содержит сокристаллизующиеся анионы $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ и $[B_{10}H_9C1]^{2^-}$ (в соотношении 1 : 1), однако в полученном соединении атом серебра(I) координирует кластерный анион бора экваториальным ребром 3-7 (рис. 4б). Расстояние Ag–B составляют 2.774(9)–2.648(10) Å; Ag–H равны 2.04–2.31 Å.

В обоих соединениях атом хлора не образует связей с атомом серебра. Введение одного атома хлора не влияет на координацию кластерного аниона бора металлом, в кристаллах полученных комплексов серебра(I) анионы $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{10}H_9Cl]^{2^{-}}$ сокристаллизуются в разном соотношении.



Рис. 4. Строение анионного комплекса $[9,10-Ag[2-B_{10}H_9Cl](Ph_3P)_2]^-$ (а) в составе $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{9.14}Cl_{0.86}]]$ и анионного комплекса $[3,7-(Ph_3P)_2Ag[2-B_{10}H_9Cl]]^-$ (б) в составе $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{9.5}Cl_{0.5}]]$.

Изучение взаимодействия $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с *бидентатными органическими лигандами Віру, Phen и ВРА* показало, что строение комплексов зависит от используемого растворителя. При взаимодействии $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с лигандами L в ацетонитриле получены полимерные комплексы $\{[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]\}_n$, а в DMF образуются биядерные комплексы $[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]$:

 $[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + L \xrightarrow{CH_3CN} \{ [Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]\}_n (L = Phen, Bipy, BPA) (полимер) \\ [Ag_2[B_{10}H_{10}]] + L \xrightarrow{DMF} [Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]] (L = Phen, Bipy, BPA) (биядерный)$

Методом РСА установлено строение полимерного комплекса $\{[Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}_n$ и биядерного комплекса $[Ag_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 2DMF$ (рис. 5). Расстояния Ag–B 2.526-2.781 Å, Ag–H 1.986–2.210 Å (полимерный комплекс), Ag–B 2.382–2.490 Å, Ag–H 1.982–2.055 Å (биядерный комплекс).



а) б) **Рис. 5.** Строение $\{Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}_n$ (а) и $[Ag_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 2DMF$ (б).

При использовании *аммиака* в качестве лиганда L получен комплекс серебра(I) $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$, в котором металл координирует две молекулы NH₃. Согласно данным PCA (рис. 6а), катион $[Ag(NH_3)_2]^+$ практически линейный, угол N–Ag–N составляет 178.9°. Расстояния Ag–Cl 3.257–3.464 Å.

 $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + AgNO_3 + изб. NH_3 \cdot H_2O \xrightarrow{H_2O} [Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$

Добавление *азагетероциклических лигандов* к реакционному раствору, содержащему $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ или $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ и AgNO₃ в DMF, приводит к восстановлению серебра(I) до металлического.

В отсутствии конкурирующих лигандов в реакционном растворе образуется комплекс серебра $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$:

 $Na_2[B_{10}Cl_{10}] + AgNO_3 \xrightarrow{H_2O/DMF} [Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$

Соединение $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ (рис. 6б) представляет собой полимер, построенный из анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$, атомов серебра и координированных молекул DMF. Два атома Ag стянуты молекулами DMF, расстояние Ag-Ag составляет 3.202 Å, Ag-B 2.636–2.828 Å. Полученный комплекс является первым комплексом с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$.



Рис. 6. Строение $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$ (а) и $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ (б).

Взаимодействие $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ с нитратом серебра и *Ph*₃*P* или комплексом $[Ag(Ph_3P)_3]NO_3$ в DMF привело к получению биядерного комплекса серебра(I) $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$.

 $2 \operatorname{AgNO}_3 + 4 \operatorname{Ph}_3 P + (\operatorname{Et}_3 \operatorname{NH})_2[trans-B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF} [\operatorname{Ag}_2(\operatorname{Ph}_3 P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$

В комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ каждый атом серебра координирует по три молекулы Ph_3P и противоположные апикальные BH-группы димерного кластерного аниона (рис. 7а). Расстояния Ag–B и Ag–H составляют 3.374 и 2.301 Å соответственно. Значение угла AgHB 159.6° позволяет предполагать, что в соединении образуется промежуточная связь между связью AgHB и связью через мостиковый атом водорода Ag–H–B с развернутым углом AgHB (180°). Такие связи в комплексах с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обнаружены не были.

Проведение изучаемой реакции комплексообразования в DMF в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУ) привело к получению комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$. В полученном соединении $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$ каждый атом Ag координирует по две молекулы Ph₃P и ребро между двумя экваториальными поясами (рис. 76). Расстояния Ag–B и Ag–H составляют 2.871, 2.680 и 2.015, 2.395 Å соответственно, углы AgHB 114.4, 103.5°.

 $2 \operatorname{AgNO}_3 + 4 \operatorname{Ph}_3 P + (\operatorname{Et}_3 \operatorname{NH})_2[trans-B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF/T\Phi Y} [\operatorname{Ag}_2(\operatorname{Ph}_3 P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$



Рис. 7. Строение [Ag₂(Ph₃P)₆[*trans*-B₂₀H₁₈]] (а) и [Ag₂(Ph₃P)₄[*trans*-B₂₀H₁₈]] (б).

избытке трифенилфосфина образуется серебра При комплекс внешнесферным $[Ag(Ph_{3}P)_{4}][Ag(Ph_{3}P)_{3}(H_{2}O)][trans-B_{20}H_{18}]]$ c положением борного кластера, строение которого установлено методом РСА. В соединении содержатся два катионных комплекса серебра: тетракис-трифенилфосфинаква-трис-трифенилфосфинсеребро(I). серебро(I) Образование ланного И комплекса свидетельствует о более низкой способности димерного борного кластера к координации, т.к. нет ни одного примера комплекса серебра(I) с некоординированным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

 $2 \text{ Ag}^{+} + 8 \text{ Ph}_{3}\text{P} + [trans-B_{20}\text{H}_{18}]^{2} \xrightarrow{DMF} [\text{Ag}(\text{Ph}_{3}\text{P})_{4}][\text{Ag}(\text{Ph}_{3}\text{P})_{3}(\text{H}_{2}\text{O})][trans-B_{20}\text{H}_{18}]$

Изучение реакций комплексообразования Cu(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) (кислот промежуточной группы по Пирсону) показало, что кластерные анионы бора в образующихся соединениях занимают внешнесферное положение, а строение образующихся комплексов зависит от природы металлов и их поведения в присутствии органических лигандов L.

Строение соединений, образующихся в реакциях комплексообразования <u>железа(II)</u> и <u>никеля(II)</u> с кластерными анионами бора в присутствии органических лигандов, зависит от природы лигандов L и растворителей. Для *Bipy, Phen, 1-метил-2-пиридин-2-ил-1H- (C*₁₃N₃H₁₁) или 1-метил-2-фенилиминометил-1H-бензимидазолов (C₁₅N₃H₁₃) добавление к раствору, содержащему $[ML_3]^{2+}$ (M = Fe, Ni), солей $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ приводит к синтезу *трис*-хелатных комплексов [ML₃][An]:

 $[ML_3]^{2+} + [An]^{2-} \rightarrow [ML_3][An] (An = [B_{10}H_{10}]^{2-}, [B_{10}Cl_{10}]^{2-}, [B_{20}H_{18}]^{2-})$

качестве растворителей использовали воду, ацетонитрил, DMF. B $[Fe(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ 3DMF. Комплексы железа(II) $[Fe(Bipy)_3][B_{10}H_{10}],$ \cdot CH₃CN, [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ CH₃CN· 2 H_2O_{\cdot} $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2 Bipy \cdot CH_3CN, [Fe(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 0.88 CH_3CN \cdot 0.12 H_2O,$ [Fe(Bipy)₃][B₂₀H₁₈]·Bipy·2CH₃CN и никеля(II) [Ni(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] · 3CH₃CN · $0.5H_2O$, [Ni(Phen)₃][B₁₀H₁₀] · 4DMF · $0.32H_2O$, [Ni(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] · DMF, [Ni(C₁₃N₃H₁₁)₃][B₁₀H₁₀]·1.8CH₃CN, [Ni(Phen)₃][B₂₀H₁₈] охарактеризованы методом PCA. Соединения построены из катионных комплексов $[ML_3]^{2+}$, внешнесферных кластерных анионов бора и молекул растворителя.

Варьирование соотношения L : М не изменяет состав координационной сферы металла(II). При эквимолярном соотношении NiCl₂, $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ и Phen получены кристаллы комплекса [Ni(Phen)₃](Et₃NH)[B₁₀H₁₀]_{1.5} · 1.75CH₃CN. В этом соединении сокристаллизуется исходная соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ и комплекс [Ni(Phen)₃][B₁₀H₁₀].

лигандами **BPA** DAB никель(II) железо(II) C И И образуют смешаннолигандные комплексы $[ML_2(H_2O)_2][An]$ (L = DAB, BPA; An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$) независимо от соотношения М : L, что указывает на большую устойчивость катионных комплексов $[ML_2(H_2O)_2]^{2+}$ в водном растворе. В соединениях [Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] · H₂O (рис. 8a), [Ni(BPA)₂(H₂O)][B₁₀H₁₀] · H_2O и [Ni(DAB)₂(H₂O)][B₁₀H₁₀] · 3H₂O, строение которых определено методом PCA, две молекулы воды и две молекулы лиганда L входят во внутреннюю координационную сферу металла.



Рис. 8. Строение [Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] (a), [Co(DMF)₆][B₁₀H₁₀] (б).

Молекулы *органических растворителей*, таких как DMSO и DMF, также могут играть роль внутрисферных лигандов. При взаимодействии солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ с хлоридами <u>кобальта(II)</u> и <u>никеля(II)</u> в *DMF* или *DMSO* получены [M(solv)₆][An] (M = Co, Ni; An = $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$).

 $(Et_3NH)_2[An] + MCl_2 \xrightarrow{DMF \ unu \ DMSO} [M(solv)_6][An] (solv = DMF, DMSO)$

Методом PCA установлено строение комплексов $[Co(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (рис. 1б), $[Co(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$, $[Ni(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$, $[Ni(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$, $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$, $[Co(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$. Кристаллы комплексов построены из центросимметричных комплексных катионов $[M(solv)_6]^{2+}$ и анионов $[An]^{2-}$.

При изучении реакций комплексообразования <u>кобальта(II)</u> и <u>марганца(II)</u> с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2^-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ в присутствии Phen и Bipy обнаружено, что *соотношение M* : *L* влияет на состав и строение образующихся продуктов. В реакции комплексообразования CoCl₂ с *Phen* в случае *трехкратного избытка* L образуются комплексы [ML₃][An] (L = Phen, Bipy; An = $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2^-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$):

 $[An]^{2-} + MCl_2 + 3 L \xrightarrow{DMF unu CH_3CN} [ML_3][An]$

Методом PCA установлено строение компексов $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}],$ $[Co(Bipy)_3][B_{10}H_{10}], [Co(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN, [Co(Phen)_3][B_{20}H_{18}] \cdot 2CH_3CN,$ $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}], [Mn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}].$

При *двукратном избытке* Phen или Bipy по отношению к металлу для $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ получены биядерные комплексы $[M_2L_4Cl_2][An]$ (M = Co(II), Mn(II); An = $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$):

 $[An]^{2-} + MCl_2 + 2 L \xrightarrow{DMF unu CH_3CN} [M_2L_4Cl_2][An]$

Методом PCA установлено строение бидерных комплексов $[Co_2(Phen)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ ·CH₃CN (рис. 9a), $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ ·DMF и $[Co_2(Phen)_4Cl_2][B_{20}H_{18}]$ ·CH₃CN. Атомы металла(II) находятся в октаэдрическом окружении, образованном двумя молекулами L и мостиковыми атомами хлора, которые соединяют атомы металла между собой. По аналогичной реакции для $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ биядерные комплексы не получены.



Рис. 9. Строение [Co₂(Phen)₄Cl₂][B₁₀Cl₁₀]·CH₃CN (а) и [Cu^{II}(Phen)₂][B₁₀H₁₀] (б).

Изучение реакции комплексообразования <u>меди(II)</u> с *Bipy* и *Phen* показало, что строение образующегося комплекса зависит от *кластерного аниона бора*. При комплексообразовании меди(II) в присутствии $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ в DMF при трехкратном избытке лиганда получен комплекс $[Cu^{II}(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2$ Bipy. Согласно данным PCA, соединение построено из катионов $[Cu^{II}(Bipy)_3]^{2^+}$, анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ и двух молекул Bipy.

 $CuSO_4 + 3 Bipy + (Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{DMF/H_2O} [Cu^{II}(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2 Bipy$

При использовании ацетонитрила в качестве растворителя образуется сольват [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀]·2CH₃CN, строение которого также определено методом РСА. Аналогичная реакция с димерным кластером [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ приводит к получению комплекса [Cu^{II}(Bipy)₃][B₂₀H₁₈]. Соединение идентифицировано по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа.

При взаимодействии меди(II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и трехкратным избытком Phen из реакционного раствора выделен комплекс $[Cu^{II}(Phen)_2][B_{10}H_{10}]$. Образование *трис*-хелатного комплекса $[Cu^{II}(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ не наблюдается.

 $CuSO_4 + 3 Phen + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF/H_2O} [Cu^{II}(Phen)_2][B_{10}H_{10}]$

Согласно данным РСА (рис. 96), в этом соединении атомы меди(II) находятся в плоскоквадратном окружении, построенном двумя молекулами Phen, а анионы $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ достраивают КЧ меди(II) до 4+2. Каждый анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ координирует два атома меди(II), соединяя Cu(Phen)₂ в бесконечные цепочки. Расстояния Cu...В и Cu...H составляют 3.545(17) и 2.85(19) Å.

III. Реакционная способность $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов L: конкурирующие реакции

В настоящей работе изучены процессы, сопутствующие комплексообразованию, которые включают окислительно-восстановительные реакции с участием атомов металлов и борных кластеров, реакции протонирования лигандов как результат гидролиза солей металлов и реакции замещения атомов водорода в анионе [B₁₀H₁₀]²⁻.

III.1. Окислительно-восстановительные реакции с участием металлов и кластерных анионов бора

При иследовании реакций комплексообразования с участием ионов металлов, которые могут быть отнесены к *жестким кислотам по Пирсону* (Fe(III), Co(III), Cu(II), Au(III)), обнаружено, что реакции комплексообразования сопровождаются окислительно-восстановительными превращениями; состав и строение образующихся комплексов зависит от природы металла, лиганда L и борного кластера, а также условий проведения реакции (температура, растворитель, проведение реакции на воздухе или в инертной атмосфере).

В реакции комплексообразования <u>меди(I)</u> с *BPA* и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при комнатной температуре на воздухе наблюдается последовательное изменение окраски реакционного раствора с желтой через бирюзовую и синюю до зеленой с образованием кристаллов комплекса меди(II) в качестве конечного продукта:

 $[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2 BPA \xrightarrow{CH_{3}CN} [Cu_{2}^{II}(BPA)_{2}(\mu - OH)_{2}[B_{10}H_{10}]]$

Комплекс является полимером и построен из димерных катионов $[Cu(OH)BPA]_2^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (Рис. 10а). Плоскоквадратное окружение атома Cu²⁺ образуют два атома N молекулы **BPA** и атомы O двух групп OH⁻. Атомы H(2) и H(4) аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют с атомами меди(II) катиона контакты длиной 2.73 и 2.63 Å, достраивая координацию атома Cu²⁺ до 4+2. Взаимодействия Cu...H(B) объединяют катионы и анионы в цепочки.

Комплекс $[Cu_{2}^{II}(Bipy)_{2}(\mu-OH)_{2}[B_{10}H_{10}]]$, который построен аналогично (согласно данным PCA), синтезирован по аналогичной реакции в присутствии *Bipy* в системе CH₃CN/DMF на водухе при комнатной температуре.



б) Рис. 10. Фрагмент структур $[Cu_{2}^{I}(BPA)_{2}(\mu-OH)_{2}[B_{10}H_{10}]]$ (а) и $[(Cu_{4}^{II}(Bipy)_{4}(\mu-OH)_{4}[B_{10}H_{10}]_{2}(DMSO)_{2}]$ (б).

a)

В случае использования *Bipy* из системы CH₃CN/DMSO синтезирован тетраядерный комплекс меди(II) с мостиковыми гидроксо-группами:

 $[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2 Bipy \xrightarrow{CH_{3}CN/DMSO} [(Cu_{4}(Bipy)_{4}(\mu-OH)_{4}[B_{10}H_{10}]_{2}(DMSO)_{2}]$

Кристаллы комплекса построены из тетраядерных комплексных катионов $[Cu_4(Bipy)_4(\mu-OH)_4]^{4+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекул DMSO (рис. 10б). Катион имеет центросимметричное двухпалубное строение Z-типа и построен из комплексов $[Cu^{II}(Bipy)_2]^{2+}$, связанных между собой мостиковыми OH-группами. Между элементами структуры наблюдаются специфические взаимодействия, что приводит к образованию в кристалле супрамолекулрных ансамблей.

В реакции комплексообразования $[Cu_2^I[B_{10}H_{10}]]$ с *Phen* в тех же условия, что и для Віру, также наблюдается окисление меди(I) до меди(II) под действием кислорода воздуха с образованием биядерного комплекс меди(II) с Phen, содержащего карбонатную группу в роли мостикового лиганда.

 $[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2 Phen \xrightarrow{CH_{3}CN/DMSO} [Cu_{2}^{II}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}] \cdot 2.5DMSO \cdot 2H_{2}O$



a)

Рис. 11. *Анти, син-* и *анти, анти-*конфигурации CO_3 -группы в [Cu^{II}_2 (Phen)₄(µ- CO_3)][$B_{10}H_{10}$]·4DMF (а) и [Cu^{II}_2 (Phen)₄(µ- CO_3)][$B_{10}H_{10}$]·2.5DMSO·2H₂O (б).

При добавлении DMF к ацетонитрильному раствору, содержащему $[Cu_2^I[B_{10}H_{10}]]$ и Phen, тот же комплекс получен в виде другого сольвата.

 $[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]] + 2 Phen \xrightarrow{CH_{3}CN/DMF} [Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF$

Комплексы представляют собой конфигурационные изомеры (рис. 11) и различаются способом координации CO₃-групп: *анти,син* (из DMF) и *анти,анти* (из DMSO). Расстояния Cu...Cu в димерах с *анти,син* конфигурацией (4.441 Å) существенно короче, чем в димерах с *анти,анти* конфигурацией (5.288 Å). По данным ЭПР, атомы меди(II) в комплексе с *анти,анти* конфигурацией проявляют себя как индивидуальные «мономерные» комплексы, не связанные какими-либо обменными взаимодействиями. Спектр ЭПР соединения с *анти,син* конфигурацией имеет признаки, присущие спектрам обменно-связанных димеров.

Образование комплексов меди(II) из комплексов меди(I) протекает ступенчато через стадию образования *смешанновалентных комплексов Си*(*I*/*II*). Выделение таких промежуточных комплексов требует изменения условий реакции комплексообразования в зависимости от природы лиганда L.

Для **BPA** требуется замедление процесса окисления, так что реакцию проводили при низкой температуре. Для **Bipy** и **Phen** наоборот, реакцию проводили при температуре кипения CH₃CN, в условиях, при которых окисление меди(I) протекает не полностью.

$$[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2 L \xrightarrow{L=Bipy (i); L=BPA (ii)}$$

{[(Cu_{4}^{I}L_{4}(OH)_{4}][Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]_{2}([\mu-B_{10}H_{10}]])}
(*i*: CH_{3}CN, T_{KHII}, L = Bipy; *ii*: CH_{3}CN, 0^{\circ}C, L = BPA)

PCA Методом определено строение комплекса [(Cu^{II}₄(Bipy)₄(OH)₄][Cu^I₂[B₁₀H₁₀]₂([µ-B₁₀H₁₀]]} · 4 CH₃CN (а) (рис. 12а). Согласно полученным данным, анионная часть комплекса $[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]_{3}]^{4-}$ представляет собой линейный олигомер, в котором оба атома меди(I) образуют по две трехцентровые связи CuHB с центральным и концевым анионами [B₁₀H₁₀]²⁻ (Cu-B(H) 2.139-2.205(8), Cu-H(B) 1.69-2.01 Å). Комплексный катион [Cu^{II}₄(Bipy)₄(OH)₄]⁴⁺ имеет двухпалубное строение. В окружение каждого атома Си входит бидентатная молекула Віру и две или три мостиковые ОН-группы, которые формируют квадрат или тетрагональную пирамиду. Интервал длин связей Cu-N составляет 1.973-2.014(5) Å. Биядерный анионный комплекс меди(I) $[Cu_2^{I}[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ выделен впервые.

Строение комплекса {[(Cu^{II}₂(BPA)₂(OH)₂]₂[Cu^I₂[B₁₀H₁₀]₃]} с BPA установлено на основе корреляции данных ИК-спектроскопии и элементного анализа с данными аналогичного комплекса с Bipy, строение которого определено методом PCA.



а) б) 0 [0 Строение [(Cu^{II}₄(Bipy)₄(OH)₄][Cu^I₂[B₁₀H₁₀]₂([µ-B₁₀H₁₀]]} · 4 CH₃CN (а) и [Cu^{II}(Phen)₃][Cu^{II}(Phen)₂]₂[B₁₀H₁₀]₂ (б).

Комплекс меди(I,II) с *Phen* получен в следовых количествах при проведении реакции в ацетонитриле при температуре кипения.

$$[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]] + 2 Phen \xrightarrow{CH_{3}CN, t} [Cu^{I}(Phen)_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}] + [Cu^{II}(Phen)_{3}][Cu^{I}(Phen)_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}]_{2}$$

Строение комплекса [Cu^{II}(Phen)₃][Cu^I(Phen)₂]₂[B₁₀H₁₀]₂ установлено методом PCA. Молекулы Phen вытесняют анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ во внешнюю сферу, образуя два катионных комплекса меди в разных степенях окисления: [Cu(Phen)₂]⁺ (тэтраэдр) и [Cu(Phen)₃]²⁺ (тетрагональная бипирамида) (Puc. 126). Расстояния Cu–N 2.026(6)–2.330(6) Å для меди(II) и 2.022(7)–2.056(7) Å для меди(I).

Основным продуктом реакции является комплекс меди(I) $[Cu^{I}(Phen)_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}] \cdot CH_{3}CN$, который содержит катионный комплекс $[Cu^{I}(Phen)_{2}]^{2+}$, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и сольватную молекулу CH₃CN. Медь находится в тетраэдрическом окружении, образованном двумя молекулами Phen. Расстояния Cu–N 1.997(2)–2.082(2) Å. Полученный комплекс является *первым примером* комплекса меди(I) с внешнесферным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Принимая во внимание строение выделенных соединений меди с органическими лигандами и *клозо*-декаборатным анионом, можно предположить следующий путь ступенчатого окисления меди в ходе реакций комплексообразования в присутствии лигандов L (рис. 13).



Рис. 13. Путь ступенчатого окисления меди(I) до меди(II) на воздухе.

При добавлении лиганда L в реакционный раствор, содержащий $[Cu_2^I[B_{10}H_{10}]]$ в ацетонитриле, образуются биядерные комплексы меди(I) с мостиковым *клозо*-декаборатным анионом. Затем происходит постепенное окисление меди(I) до меди(II) с изменением координационной сферы атома меди. При этом наблюдается вытеснение кластерного аниона бора во внешнюю сферу. Тетраэдрическое окружение меди(I) меняется на тетрагональную пирамиду или бипиримиду, так что КЧ меди(II) становится 5 или 6. В реакциях

использовали эквимолярное количество лиганда L по отношению к металлу, поэтому в достраивании координационной сферы атомов меди(II) принимают участие OH- или CO₃-группы, присутствующие в реакционных растворах.

Производные декагидро-*клозо*-декаборатного аниона, анионы $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, не обладают восстановительной способностью в реакциях комплексообразования меди(I). При комплексообразовании меди(I) с Віру в присутствии $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ на воздухе протекает окисление $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ с образованием комплексов меди(II) $[Cu^{II}(Bipy)_2Cl]_2[An]$:

 $[An]^{2-} + CuCl + 2 Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [Cu^{II}(Bipy)_2Cl]_2[An] (An = [B_{20}H_{18}]^{2-}, [B_{10}Cl_{10}]^{2-})$

Методом PCA установлено строение комплексов меди(II) $[Cu^{II}(Bipy)_2Cl]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ и $[Cu^{II}(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}]\cdot 2DMF$. Наличие в реакционной системе атомов хлора приводит к образованию катионных комплексов меди с хлорид-ионом во внутренней координационной сфере.

В продолжение исследований реакций комплексообразования с ионами металлов-жесткими кислотами изучены реакции комплексообразования с солями <u>железа(III) и кобальта(III)</u>.

Введение аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в реакционную систему, содержащую соль железа(III) FeCl₃/Fe₂(SO₄)₃ и лиганды L или предварительно полученные комплексы железа(III) с лигандами L, приводит к протеканию окислительновосстановительной реакции и выделению устойчивых *комплексов железа(III*), строение которых описано выше.

 $Fe^{3+} + [B_{10}X_{10}]^{2-} + 3L \xrightarrow{CH_3CN} [FeL_3][B_{10}X_{10}] (X = H, Cl; L = Bipy или Phen)$

При проведении реакции с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в DMF помимо комплексов железа(II) [FeL₃][B₁₀H₁₀] на поверхности реакционного раствора мгновенно образуются кристаллы биядерного комплекса железа(II) с мостиковой CO₃-группой.

 $Fe^{3+} + 3L + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{DMF} [Fe_2(\mu-CO_3)L_4][B_{10}H_{10}] (L = Bipy или Phen)$

Согласно данным РСА, комплекс $[Fe_{2}^{II}(\mu-CO_{3})(Phen)_{4}][B_{10}H_{10}]\cdot 2.5DMF$ представляет собой биядерный комплекс железа(II) с мостиковой CO₃-группой, которая находится в *анти, анти*-конфигурации. Образование биядерного комплекса железа(II) объясняется участием аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ в окислительновосстановительной реакции, изменяющей координационную сферу Fe(III)/Fe(II). Источником карбонатной группы является CO₂ воздуха. При проведении реакции в боксе в атмосфере азота образуется только [Fe^{II}L₃][B₁₀H₁₀].

Введение кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакционный раствор, содержащий комплекс кобальта(III) in situ, приводит к получению комплексов кобальта(II) [CoL₃][An], строение которых описано выше. Получить комплекс кобальта(III) с кластерными анионами бора удалось на примере додекагидро-клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, который обладает наименьшей восстановительной активностью среди кластерных анионов бора. PCA, Согласно В соединении данным $[Co^{III}(Phen)_3][B_{12}H_{12}]NO_3 \cdot DMF$ присутствует трис-хелатный комплекс кобальта(III) $[Co(Phen)_3]^{3+}$, анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и нитрат-ион.

$$CoCl_{2} + 3 Phen + (NH_{4})_{2}Ce(NO_{3})_{6} + [B_{12}H_{12}]^{2} \xrightarrow{DMF/H_{2}O}$$
$$[Co^{III}(Phen)_{3}][B_{12}H_{12}]NO_{3} \cdot DMF$$

В продолжение исследования реакций комплексообразования ионов **металлов-жестких кислот** по Пирсону изучены процессы комплексообразования с участием солей <u>золота(III)</u>. Проведение реакций комплексообразования с использованием комплекса [Au^{III}(Bipy)Cl₂][BF₄] показало, что кластерные анионы бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ восстанавливают золото(III) до Au⁰. Реакции протекают в ацетонитриле или системе ацетонитрил/вода. Для димерного аниона удалось выделить комплекс золота(III) [Au^{III}(Bipy)Cl₂]₂[B₂₀H₁₈]·CH₃CN (рис. 14а). Комплекс состоит из двух катионных комплексов золота(III) и димерного борного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

 $[Au^{III}(Bipy)Cl_2][BF_4] + [B_{20}H_{18}]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN} [Au^{III}(Bipy)Cl_2]_2[B_{20}H_{18}] \cdot CH_3CN$

Образование комплекса Au(III) с димерным кластером можно объяснить его быстрым выведением из реакционного раствора. Проведение реакции в системе CH₃CN/вода или DMF приводит к разложению кластера и выделению Au⁰.

Используя систему Au(III)/Віру удаётся получить комплекс золота(III) либо восстановить его до Au⁰, тогда как комплексы золота в промежуточных степенях окисления не были выделены.

Для получения комплексов <u>золота(I)</u> в качестве лиганда использовали Ph₃P. Добавление солей аниона [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ к избытку комплекса [Au(Ph₃P)Cl] в DMF приводит к получению соединения [Au₇(Ph₃P)₇C][*trans*-B₂₀H₁₈][Au(Ph₃P)Cl]·DMF (рис. 14б), которое содержит семиядерный кластер золота в катионной части и анион [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ в качестве противоиона. Кластер золота имеет форму одношапочной тригональной антипризмы и выделен впервые. Образование кластеров золота в присутствии борных кластеров можно объяснить протекающими окислительно-восстановительными реакциями с участием *клозо*-бороводородных анионов.



Рис. 14. Фрагмент $[Au^{III}(Bipy)Cl_2]_2[B_{20}H_{18}] \cdot CH_3CN$ (показана половина димерного аниона) (а) и строение семивершинного кластера $[Au_7(Ph_3P)_7C]^{2+}$ в комплексе $[Au_7(Ph_3P)_7C][trans-B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl] \cdot DMF$ (б).

III.2. Получение замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона в системах $[B_{10}H_{10}]^{2}/M/L$ (M = Cu, Co; L = Bipy, BPA, Phen)

Особенностью процессов комплексообразования меди и кобальта с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ в присутствии органических лигандов L = Bipy, Phen, BPA вляется возможность синтеза замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, в которых заместителями являются молекулы органического лиганда L.

Образование комплекса меди(I) с Віру и *монозамещенным производным* $[B_{10}H_9Bipy]^-$ обнаружено в ходе исследования реакции комплексообразования меди(I) с Віру:

 $[Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]] + 2 Bipy \longrightarrow [Cu_{3}^{I}(CH_{3}CN)_{2}[2-B_{10}H_{9}Bipy]]$ (metee 10%)

Комплекс образуется с небольшим выходом наряду с основным продуктом $[Cu_2^{I}(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ (см. рис. 2a), кристаллы отобраны механически. Согласно данным РСА (Рис. 15a), анион $[2-B_{10}H_9Bipy]^-$ представляет собой бидентатно координированный лиганд. Тетраэдрическое окружение Cu(I) образуют два атома азота N молекул ацетонитрила (Cu–N(3,4) 1.995(3) и 1.976(3) Å), атом азота N(2) заместителя Bipy (Cu–N(2) 2.028(2) Å) и апикальная группа B(1)–H(1) кластерного аниона. Анион $[2-B_{10}H_9Bipy]^-$ координируется атомом Cu(I) группой B(1)–H(1) апикальной вершины полиэдра за счет образования связи CuHB (Cu–B(H) 2.601(3), Cu–H(B) 1.85(3)Å, угол CuHB составляет 123(2)°).

Комплекс меди(II) с замещенным производным $[B_{10}H_9BPA]^{-}$ образуется при взаимодействии $[Cu_2^{I}[B_{10}H_{10}]]$ с ВРА в атмосфере азота при температуре, близкой к нулевой, или на воздухе при -20° С. Комплекс состоит из катиона $[Cu^{II}(BPA)_2(NCCH_3)_2]^{2+}$ и аниона $[2-B_{10}H_9BPA]^{-}$ (рис. 15б).

 $[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]] + 2 BPA \xrightarrow{CH_{3}CN, -20^{\circ}C} [Cu^{II}(BPA)_{2}(NCCH_{3})_{2}][2-B_{10}H_{9}BPA]_{2}$

При изучении реакции комплексообразования кобальта(II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии двукратного избытка Phen установлено, что в реакции образуются два продукта: комплекс кобальта(II) [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] (описанный выше) и *нейтральное дизамещенное производное [1,2-В₁₀H₈Phen]*.

 $CoCl_2 + 2 Phen + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN} [Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}] + [1,2-B_{10}H_8Phen]$



Рис. 15. Строение [Cu^I(NCCH₃)₂[2-B₁₀H₉Bipy]] (а), анионной части [Cu^{II}(BPA)₂(NCCH₃)₂][2-B₁₀H₉BPA]₂ · 2H₂O (б) и [1,2-B₁₀H₈Phen] (в).

a)

Первый продукт реакции [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] мгновенно выводится из реакционного раствора с выходом около 30% по бору. В результате изотермического упаривания фильтрата на воздухе в течение суток наблюдали образование второй фракции. По данным ЯМР ¹¹В спектроскопии и РСА установлено, что соединение представляет собой нейтральное замещенное производное *клозо*-декаборатного аниона [1,2-B₁₀H₈Phen] с молекулой Phen в качестве заместителя, бидентатно присоединенного к кластеру бора в положениях 1 и 2 (рис. 15в).

Проведение этой реакции в DMF при эквимолрном соотношении реагентов привело к образованию [1,2-В₁₀Н₈Phen] с высоким выходом (около 80%).

 $\text{CoCl}_2 + \text{Phen} + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{\text{DMF, Ha BOJDAVE}} [1,2-B_{10}H_8\text{Phen}]$

Данная реакция протекает только в присутствии кислорода воздуха, тогда как в атмосфере азота образуется комплекс $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$. Проведение реакции в атмосфере азота в условиях синтеза комплекса кобальта(III) *in situ* в присутствии церия(IV) позволило получить искомое замещенное производное $[1,2-B_{10}H_8Phen]$.

$$CoCl_{2} + Phen + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{DMF, N_{2}} [Co(Phen)_{3}][B_{10}H_{10}]$$
$$CoCl_{2} + Phen + (NH_{4})_{6}Ce(NO_{3})_{2} + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{DMF, N_{2}} [1,2-B_{10}H_{8}Phen]$$

Доказательством образования комплекса кобальта(III) в реакционном растворе под действием церия(IV) является образование комплекса [Co^{III}(Phen)₂Cl₂]NO₃·H₂O, который выпадает из реакционного раствора в отсутствии *клозо*-декаборатного аниона, строение определено методом PCA.

Полученные данные позволяют утверждать, что реакции замещения протекают во внутренней координационной сфере металлов в условиях окислительно-восстановительных реакций.

Согласно данным ¹¹В ЯМР-спектроскопии, в реакционных растворах, содержащих эквимолярные количества CoCl₂, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и лиганда L (L = BPA, Bipy) в DMF, присутствуют монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9L]^-$ (L = BPA, Bipy), на данный момент в индивидуальном виде они выделены не были.

Ш.3. Образование катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора в ходе реакций комплексообразования

Изучение реакций комплексообразования железа(II) и меди(II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии лигандов L = Bipy, Phen и BPA в воде показало, что основного продукта комплексов помимо реакции, $[ML_3][B_{10}H_{10}],$ ИЗ реакционного раствора в качестве второй фракции выпадают катионносодержащие качестве катионов анионные соединения, В моноили дипротонированные лиганды $[LH_2]^{2+}$ и $[LH]^+$, образование которых является результатом гидролиза солей металлов. Реакции протонирования азагетероциклических лигандов протекают неселективно, из реакционных растворов выпадают соли с разной степенью протонирования лиганда L. Методом PCA установлено строение (HBPA)₂(H₂BPA)[$B_{10}H_{10}$]₂ · 2H₂O (рис. 16а), $[H_2(Phen)_{4,5}][B_{10}H_{10}]$ (puc. 166) и $[H(Phen)]_2[B_{10}H_{10}]$.



а) б) **Рис. 16.** Строение (HBPA)₂(H₂BPA)[B₁₀H₁₀]₂ $^{-}$ 2H₂O (a) и [H(Phen)]₂[B₁₀H₁₀] (б).

IV. Особенности строения соединений с *клозо*-декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ и его производными $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}H_9Cl]^{2^{-}}$, $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$

IV.1. Виды изомерии в солях и комплексах с *клозо*-декаборатным анионом и его производными

В этой главе рассмотрены изомеры комплексов с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, которые были получены в ходе проведения настоящего исследования. Позиционная изомерия в комплексах с кластерными анионами бора возникает в результате различного расположения атомов металлов по отношению к объемному борному кластеру, что обусловлено геометрией десятивершинного полиэдра и его димера.

В соединениях с димерным кластером $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ возможно существование нескольких видов изомерии. Помимо *позиционной изомерии* возможна *связевая* изомерия, т.к. связь между кластером бора и атомом металла может осуществляться не только с образованием 3ц2э связи МНВ, но и с образованием связи М–Н–В через мостиковый атом водорода, при этом угол МНВ близок к развернутому. Сам димерный кластер может существовать в виде связевых изомеров [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ и [*iso*-B₂₀H₁₈]²⁻, в последнем присутствует связь В–Н–В через мостиковый атом водорода.

Позиционная изомерия обнаружена в **полимерных анионных комплексах** $Ph_4P[Cu[B_{10}H_{10}]]$ и $Ph_4P[Ag[B_{10}H_{10}]]$. Анализ строения комплексов $Ph_4P[M[B_{10}H_{10}]]$ (см. рис. 1) показывает, что в полученных соединениях анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ координируется атомами металла апикальными *вершинами* (в комплексе меди) или реализуется смешанная *реберно-граневая координация* борного кластера (в комплексе серебра). Оба вида координации обнаружены для полимерных анионных комплексов впервые.

Примеры позиционной изомерии в **моноядерных комплексах** обнаружены в комплексах серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом и монозамещенным анионом $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ (строение изомеров $[Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_9Cl]]^-$ представлено на рис. 4). В этих соединениях атом серебра координирует кластер по апикальному или по экваториальному *ребру*.



Рис. 17. Позиционные изомеры $[M_2L_4[B_{10}H_{10}]]$ (M = Cu, Ag).

Позиционные изомеры в **биядерных комплексах** Cu(I) и Ag(I) представлены наиболее широко. На настоящий момент синтезировано уже 4 изомера биядерных комплексов $[M_2L_4[B_{10}H_{10}]]$ *с реберной координацией* борного полиэдра. В связи с геометрическими особенностями аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ часть позиционных изомеров хиральны (17 из 25 теоретически возможных), т.е. имеют энантиомеры. Схематически позиционные изомеры с энантиомерами, синтезированные к настоящему времени, представлены на рис. 17.

 $[B_{20}H_{18}]^{2}$ При образовании комплексов с димерным кластером необходимо отметить, что он может существовать в двух формах, изо- и транс- $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$, которые отличаются взаимным расположением ДВVХ десятивершинных кластеров друг относительно друга. При использовании в качестве исходных реагентов солей $[trans-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ в реакциях комплексообразования серебра(I) в присутствии Ph₃P были получены изомеры комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{20}H_{18}]]$ (рис. 18). В окружение атомов серебра входят по две молекулы трифенилфосфина и ребро борного кластера. Расстояния Ag-B и Ад-Н в комплексах составляют 2.674(6) Å и 2.05 Å (для iso-формы) и 2.680, 2.01 (для trans-формы), угол AgHB составляет 111.5° и 114.4° соответственно. Фактически, полученные соединения являются и связевыми изомерами (т.к. в iso-изомере присутствует связь B-H-B, которой нет в trans-изомере) и позииионными изомерами (т.к. iso-изомер координируется металлом trans-изомер апикальным ребром, a ребром, соединяющим два экваториальных пояса десятивершинного кластера в составе димера).

26



Рис. 18. Строение синтезированных изомеров $[Ag_2(Ph_3P)_4[iso-B_{20}H_{18}]]$ (а) и $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$ (б).

В настоящей работе твердофазная впервые изучена обратимая изомеризация димерного кластера бора в монокристалле комплекса серебра с Ph₃P. В исходном комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ атом Ag координирует борный кластер апикальным атомом бора (рис. 19a), в комплексе УФ облучении $[Ag_{2}(Ph_{3}P)_{6}[iso-B_{20}H_{18}]],$ полученном при кристалла, экваториальным (рис. 19б). Эти два изомера являются позиционными (с точки зрения координирующих ВН групп) и связевыми (с точки зрения строения димерного борного кластера *iso/trans*). В комплексе с $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ впервые обнаружена связь через мостиковый атом водорода: угол AgHB составляет 173.8°, связь Ag-B равна 2.137 Å. Возможность обратимой изомеризации объясняется неизменностью параметров ячейки полученных комплексов.



Рис. 19. Строение изомеров [Ag₂(Ph₃P)₆[*trans*-B₂₀H₁₈]] (а) и полученного УФ-облучением [Ag₂(Ph₃P)₆[*iso*-B₂₀H₁₈]] (б).

Твердофазная *транс*—*изо* изомеризация наблюдается при УФ облучении кристаллов комплексов свинца(II) с внутрисферным { $[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[B_{20}H_{18}]$ } и внешнесферным [$Pb(Bipy)_4$][$B_{20}H_{18}$] димерным кластерным анионом бора. В кристалле исходного {[$Pb(Bipy)_2(NO_3)$]_2[*trans*- $B_{20}H_{18}$]} (рис. 20а), два атома Pb координируют борный кластер апикальными гранями, расстояния Pb–B 2.923–3.030 Å. После УФ-облучения в течение 2 ч *trans*-анион полностью перешел в *iso*-форму. Атомы Pb координируют [*iso*- $B_{20}H_{18}$]^{2–} по четырем апикальным атомам бора (рис. 20б), расстояния Pb–B 2.963–3.126 Å.



a)

Рис. 20. Строение изомеров { $[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ } (а) и полученного УФ-облучением { $[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[iso-B_{20}H_{18}]$ } (б).

В вышеописанных соединениях металлы имели одинаковое лигандное окружение, и возникновение позиционной изомерии обусловлено геометрией кластерных анионов бора. Среди комплексов, выделенных В ходе исследования, есть также примеры изомеров с различным окружением атома металла-комплексообразователя.

Такие изомеры присутствуют в кристалле комплекса [Ag₂(Ph₃P)₆[trans-B₂₀H₁₈]]. Проведенные исследования показали, что длительная кристаллизация [Ag₂(Ph₃P)₆[trans-B₂₀H₁₈]] из DMF (более месяца) привела к образованию кристаллов $[Ag_2(Ph_3P)_6[iso-B_{20}H_{18}]]$. Впервые изомер $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ получен в ходе реакции комплексообразования без УФ-облучения реакционного раствора. В кристалле комплекса [Ag₂(Ph₃P)₆[*iso*-B₂₀H₁₈]] сокристаллизуются два *связевых* изомера (рис. 21). В одном изомере координация атома серебра с каждым десятивершинным кластером осуществляется за счет образования мостиковой связи Ag-H-B (угол AgHB 179°), в другом - атом серебра координирует апикальную грань В1-В4-В5 борного кластера.





Полученные в работе комплексы меди(II) $[Cu_{2}^{II}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]$ (см. рис. 11) отличаются координацией СО3-группы по отношению к двум атомам меди в катионном комплексе меди(II): в соединениях реализуется анти, антиили *анти, син*-координация карбонатной группы. Различие в конфигурации CO₃группы приводит к различию в расстоянии металл-металл, которое сказывается на магнитных свойствах комплексов. Соединения относятся К конформационным изомерам.

28

IV.2. Специфические взаимодействия в солях и комплексах с *клозо*декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^2$ и его производными $[B_{10}Cl_{10}]^2$ и $[B_{20}H_{18}]^2$

Специфические взаимодействия *B*-*H*...*H*-*X* (X = N, C, O) обнаружены в большинстве структур, охарактеризованных методом РСА. Совокупность данных РСА и ИК-спектроскопии не позволяют однозначно сделать вывод о возникновении специфических связей в соединениях с кластерными анионами бора с участием ВН-групп борного кластера. Отметим необычный тип специфических взаимодействий *B*-*H*...*π*, который был впервые обнаружен в комплексе золота(III) [Au(Bipy)Cl₂]₂[*trans*-B₂₀H₁₈] (рис. 14а).

При исследовании соединений с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ впервые были обнаружены специфические взаимодействия *B-Cl...H-X* и *B-Cl...X* (X = O, N). Первые результаты исследований методом ³⁵Cl ЯКР-спектроскопии солей и комплексов, содержащих анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, показали, что метод ЯКР позволяет выделять из всей совокупности найденных методом РСА межатомных контактов те, которые обусловлены вторичными взаимодействиями притяжения, т.е. между которыми существует химическое связывание.

В главе V описаны возможные области применения синтезированных соединений, включающие получение молекулярных переключателей на основе комплексов серебра(I) и свинца(II) с димерным кластерным анионом бора за счет обратимой контролируемой изомеризации борного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, получение новых видов молекулярных магнетиков на основе комплексов меди(II) с кластерными анионами бора. Показана возможность проведения твердофазного синтеза комплексных соединений $[NiL_3][B_{10}H_{10}]$ (L = Bipy, Phen) $[NiL_6][B_{10}H_{10}]$ (L DMF, возможность ИЗ комплексов = DMSO) И низкотемпературного синтеза боридов $(300-600^{\circ}C)$ при термолизе [Co(DMF)₆][B₁₀H₁₀]. Получен борсодержащий нейтронозащитный материал на основе жидкого натриевого стекла и (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀], в котором наблюдаются специфические взамодействия между ВН-группами борного кластера и Si-O и ОН-группами натриевого стекла. Полученные в работе замешенные производные предоставляют новую информацию для получения соединений, перспективных для борнейтронозахватной терапии.

В главе VI (экспериментальная часть) приведены разработанные в ходе выполнения работы оригинальные методы синтеза комплексов металлов с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$; приводятся данные элементного анализа, спектральные характеристики (ИК-, ¹¹В ЯМР-, ³⁵Cl ЯКР-, ЭПР-спектры), данные магнитной восприимчивости, РСА и РФА синтезированных комплексов.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Бор определяли методом AAC на спектрофотометрах Perkin-Elmer (США) модель 2100 с электротермическим атомизатором HGA – 700. Определение содержания бора и металлов методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. ИК-спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 в области 400-4000 см⁻¹. ЭСП

получены на спектрофотометре СФ 103 в видимой области 13 000–30 000 см⁻¹ с образцов, растворенных в DMF, DMSO, и в виде суспензий в глицерине. Спектры ¹¹В и ¹¹В {¹H} ЯМР записывали на спектрометре Bruker AC 200 на частоте 64.297 МГц. Спектры ЯКР ³⁵Cl снимали при температуре 19 К на импульсном спектрометре с диапазоном рабочих частот 5–100 мГц. Спектры ЭПР получали на радиоспектромете ELEXSYS E680X фирмы Bruker с частотой 9.8 ГГц. Статическую магнитную восприимчивость исследовали в диапазоне температур 300–2 К на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC намагниченности PPMS 9 фирмы Quantum Design. Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматических дифрактометрах Bruker Apex II CCD и Bruker AXS SMART. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2 Θ 5°–80° с шагом 0.01125°.

выводы

1. Исследована реакционная способность декагидро-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ с солями металлов Cu(I), Ag(I), Pb(II) (мягких кислот по Пирсону), Au(III), Fe(III), Co(III) (жестких кислот) и Cu(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) (кислот промежуточной группы) в присутствии моно- и бидентатных органических лигандов. Синтезировано более 120 новых соединений, методом РСА изучена структура 103 соединений. Определены условия образования моно- и полиядерных комплексов металлов, содержащих внутри- и внешнесферные кластерные анионы бора. Определено влияние геометрических характеристик кластеров (размер, масса, заряд), бора природы металла И типа лигандов L (циклические/ациклические, гетероциклы; моно/бидентатные; N-. P-. **O**содержащие) и условий реакций на состав и строение образующихся продуктов.

2. Впервые систематически исследованы процессы, сопровождающие реакции комплексообразования: окислительно-восстановительные реакции с участием Fe(III), Cu(II), Co(III), Au(III), реакции замещения терминальных атомов водорода в *клозо*-декаборатном анионе, протонирование лигандов в условиях гидролиза солей металлов. На основании анализа промежуточных и конечных продуктов предложено обоснование протекающих процессов.

3. Впервые на примере комплексообразования в системе $[Cu_2^1[B_{10}H_{10}]/L$ (L = Bipy, Phen, BPA) оптимизированы условия образования биядерных комплексов меди(I), моно-, би- и тетраядерных комплексов меди(II), а также смешанновалентных комплексов меди(I,II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и лигандами L как результат влияния условий реакции и типа лиганда на ход окислительновосстановительных процессов, состав и строение образующихся комплексов.

4. Разработан новый метод синтеза комплексов металлов с монозамещенными производными декагидро-*клозо*-декаборатного аниона [2-B₁₀H₉L]⁻ (L = Bipy, BPA) и нейтрального дизамещенного производного [1,2 $B_{10}H_8$ Phen] при взаимодействии солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с солями Cu(I)/Cu(II) и Co(II) на воздухе в присутствие лигандов L = Bipy, Phen, BPA.

5. Определены условия протекания процессов протонирования лигандов L = Bipy, Phen, BPA при гидролизе солей металлов Cu^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , которые приводят к образованию катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора и катионами LH⁺, LH₂²⁺ или смешаннокатионных соединений.

6. Впервые изучена реакционная способность димерного аниона [*trans*- $B_{20}H_{18}$]²⁻ в реакциях комплексообразования, в которых получены комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II), Ag(I), Au(I), Au(III) и Pb(II) с лигандами L (Bipy, Phen; Ph₃P для Ag и Au). В ходе проведенных исследований впервые получен семиядерный кластерный катион золота [Au₇(Ph₃P)₇C]²⁺ в комплексе [Au₇(Ph₃P)₇C][*trans*- $B_{20}H_{18}$][Au^I(Ph₃P)Cl] · DMF.

7. Впервые изучен процесс обратимой контролируемой твёрдофазной $[trans-B_{20}H_{18}]^{2}$ $[iso-B_{20}H_{18}]^{2}$ изомеризации \leftrightarrow в монокристаллах трифенилфосфиновых комплексов серебра(I) и бипиридиловых комплексов свинца(II) с димерным анионом $[B_{20}H_{18}]^2$ при УФ-облучении и нагревании $[iso-B_{20}H_{18}]^{2}$ получен монокристаллов. Впервые анион В результате самопроизвольной изомеризации в реакции комплексообразования серебра(I) в отсутствие УФ-облучения.

8. Изучена реакционная способность аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования, в которых получены моно-, би- и полиядерные комплексы Ag(I), Cu(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) с лигандами L (Ph₃P, Bipy, Phen). Сравнение результатов аналогичных реакций с $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ показало, что введение одного атома хлора в анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не изменяет координационных свойств борного кластера, анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ образуют аналогичные внутрисферные комплексы серебра с Ph₃P, тогда как $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует внешнесферный комплекс серебра(I). В отсутствии Ph₃P синтезирован первый комплекс Ag(I) с внутрисферным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и молекулами DMF. В катионно-анионных соединениях и комплексах металлов с $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ методом ³⁵Cl ЯКР-спектроскопии впервые обнаружены вторичные взаимодействия B-Cl...X (X = O, N).

9. Сравнение реакционной способности кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^2}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^2}$ в зависимости от металла-комплексообразователя показывает, что с ионами металлов-мягкими кислотами по Пирсону кластерные анионы бора образуют устойчивые внутрисферные комплексы, с ионами металлов-жесткими кислотами кластерные анионы бора проявляют восстановительную активность, снижая жесткость этих металлов, a присутствии ионов металлов промежуточной группы кластерные анионы бора металлов реакционного выводят катионные комплексы ИЗ раствора с образованием катионно-анионных соединений.

Основное содержание работы изложено в следующих статьях:

1. В.В. Авдеева. Первый гетеровалентный комплекс меди с 2,2'-бипиридилом и *клозо*-декаборатным анионом B₁₀H₁₀²⁻ / **В.В. Авдеева**, А.Э. Дзиова, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. // Доклады академии наук. – 2011. – Т.437, №4. – С. 488–490.

2. А.Э. Дзиова. Экзо-полиэдрическое замещение в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$, инициируемое окислительно-восстановительными реакциями в системе Cu^{I-} $B_{10}H_{10}^{2-}$ - L (L = Bipy, BPA) / А.Э. Дзиова, **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, О.Н. Белоусова, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2011. – Т. 440, №3. – С. 351.

3. А.Э. Дзиова. Кластерные анионы бора B₁₀H₁₀²⁻ и B₁₀H₁₁⁻ в реакциях комплексообразования меди(I). Позиционные изомеры комплекса [Cu₂(9Nphen)₄B₁₀H₁₀] / А.Э. Дзиова, **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // Известия АН, Серия Химическая. – 2011. – №8. – С. 1583–1586.

4. А.Э. Дзиова. Тетраядерный комплекс меди(II) Z-типа с мостиковыми гидроксо-группами. Синтез, строение и магнитные свойства [(Cu₄(Bipy)₄(OH)₄(B₁₀H₁₀)₂(DMSO)₂ / А.Э. Дзиова, **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, А.В. Ротов, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2012. – Т. 442, № 1. – С. 57–59.

5. Л.В.Гоева. Взаимодействие натриевого жидкого стекла с декагидро-*клозо*декаборатом триэтиламмония (Et₃NH)₂B₁₀H₁₀ / Л.В.Гоева, В.К.Скачкова, **В.В. Авдеева**, Е.А. Малинина, А.В. Грачев, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин, Н.Т. Кузнецов // ЖНХ. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 238–242.

6. А.Э. Дзиова. Анти-син- и анти,анти- координация мостиковой CO_3^{2-} группы в биядерных комплексах [Cu₂(Phen)₄(μ -CO₃)]B₁₀H₁₀: синтез, строение, магнитные свойства / А.Э. Дзиова, **В.В. Авдеева**, И.Н.Полякова, Е.А.Малинина, А.В. Ротов, Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, Н.Т. Кузнецов // ЖНХ. – 2014. – Т.59, № 1. – С. 45–53.

7. В.В. Авдеева. Реакции окисления-восстановления, комплексообразования и замещения в системе [Cu₂B₁₀H₁₀] / 2,2'-бипиридиламин / CH₃CN / **В.В.** Авдеева, А.Э. Дзиова, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ЖНХ. – 2013. – Т. 58, № 7. – С. 746–753.

8. Е.Ф. Сафронова. Синтез и строение дизамещенных производных клозодекаборатного $Ph_4P(2,6-B_{10}H_8O_2CCH_3)$ $1.2-B_{10}H_8$ Phen аниона И с бифункциональными 0.0'-N,N'-заместителями Е.Ф. Сафронова, И / В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, А.В. Вологжанина, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2013. – Т. 453, № 1. – С. 235–239.

9. Vologzhanina A. Theoretical QTAIM, ELI-D and Hirschfield surface analysis of the Cu-(H)B interaction in $[Cu_2(Bipy)_2B_{10}H_{10}]$ / Vologzhanina A., Korlyukov A., **Avdeeva V.**, Polyakova I., Malinina E., Kuznetsov N. // J. Phys. Chem., Part A. – 2013. – V. 117, No. 49. – P. 13138–13150.

10. Vologzhanina A. Synthesis and crystal structure of Poly(tetraphenyl-phosphonium (μ_2 -*closo*-decaborato)copper(I)) // Vologzhanina A., **Avdeeva V.**, Malinina E., Kuznetsov N. // Z. Crystallogr. – 2013. – V. 228. – P. 565–569.

11. Avdeeva V.V. Boron cluster anions $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) in reactions of iron(II) and iron(III) complexation with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline / **Avdeeva V.V.**, Vologzhanina A.V., Goeva L.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – V. 640, No. 11. – P. 2149–2160.

12. В.В. Авдеева. Кластерные анионы бора $B_n H_n^{2-}$ (n = 10, 12) в формировании биядерных комплексов железа(II) с мостиковой CO₃-группой и азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen) / **В.В. Авдеева**, А.В. Вологжанина, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2015. – Т. 461, № 6. – С. 664–668.

13. V.V. Avdeeva. Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I,II) complexes with 1,10-phenanthroline and the *closo*-decaborate anion / V.V. Avdeeva, A. E. Dziova, I. N. Polyakova, E. A. Malinina, L.V. Goeva, N. T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. -2015. -V. 430. P. 74–81.

14. V.V. Avdeeva. Reactivity of boron cluster anions $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ in cobalt(II)/cobalt(III) complexation with 1,10-phenanthroline / **V.V. Avdeeva**, Vologzhanina A.V., E. A. Malinina, L.V. Goeva, N. T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – V. 428. – P. 154–162.

15. В.В. Авдеева. Координационные соединения кобальта(II) и никеля(II) с 1метил-2-пиридин-2-ил-1Н- и 1-метил-2-фенилиминометил-1Н-бензимидазолами и декагидро-*клозо*-декаборатным анионом / **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 7. – С. 901–907.

16. В.К. Скачкова. Термические и термоокислительные свойства декагибро*клозо*-декаборатного аниона B₁₀H₁₀²⁻ в силикатной матрице / В.К. Скачкова, Л.В. Гоева, А.В. Грачев, Е.А. Малинина, **В.В. Авдеева**, А. Ю. Шаулов, А.А. Берлин, Н.Т. Кузнецов // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51, № 7. – С. 803–807.

17. В.К. Скачкова. В.К. Скачкова, Л.В. Гоева, А.В. Грачев, Е.А. Малинина, **В.В. Авдеева**, А. Ю. Шаулов, А.А. Берлин, Н.Т. Кузнецов. Особенности термоокисления декагидро-*клозо*-декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ в силикатной матрице // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 554–558.

18. V.V. Avdeeva. Reversible single-crystal-to-single-crystal photoisomerization of a silver(I) macropolyhedral borane / **V.V. Avdeeva**, M.I. Buzin, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov, A.V. Vologzhanina // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – P. 8870–8875.

19. Е.О. Фирсова. Изомеризация $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в процессе комплексообразования серебра(I) с трифенилфосфином. Е. О. Фирсова, **В.В. Авдеева**, В. И. Привалов, Н. А. Вотинова, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // ДАН. – 2015. – Т. 465, № 5. – С. 558–561.

20. E.A. Kravchenko. Secondary interactions in decachloro-*closo*-decaborates $R_2[B_{10}Cl_{10}]$ (R = [Ag(NH₃)₂]⁺, Ph₄P⁺, Et₃NH⁺): ³⁵Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies / E.A. Kravchenko, A.A. Gippius, A. A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, **V.V. Avdeeva**, E. A. Malinina, E. O. Ulitin, N. T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. – 2016. – V. 447. – P. 22–31.

21. V.V. Avdeeva. Isomerism in complexes with the decahydro-*closo*-decaborate anion / **V.V. Avdeeva**, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov // Polyhedron. – 2016. – V. 105. – P. 205–221.

22. V.V. Avdeeva. Silver and Copper Complexes with *closo*-Polyhedral Borane, Carborane and Metallacarborane Anions: Synthesis and X-ray Structure / **V.V. Avdeeva**, E.A. Malinina, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, N.T. Kuznetsov. // Crystals. – 2016. – V. 6, No. 5. – P 60 (1–85).

23. В. В. Авдеева. мплексные соединения никеля(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) и азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen, Bpa, DAB) / **В. В. Авдеева**, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов. Ко // ЖНХ. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 318–329.

24. V.V. Avdeeva. Synthesis and structure of $[NiL_6][B_{10}H_{10}]$ (L = DMF or DMSO) as precursors for solid-phase synthesis of nickel(II) coordination compounds / **V.V. Avdeeva**, I.N. Polyakova, L.V. Goeva, G.A. Buzanov, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. – 2016. – V. 451. – P. 129–134.

25. E.A. Kravchenko. Secondary interactions in decachloro-*closo*-decaborates of alkali metals $M_2[B_{10}Cl_{10}]$ (M = K⁺ and Cs⁺): ³⁵Cl NQR and X-ray studies / E.A. Kravchenko, A.A. Gippius, A. A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, E.O. Ulitin, N.T. Kuznetsov // Polyhedron. – 2016. – V. 117. P. 561–568.

26. В.В. Авдеева. $[Co(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (solv = DMF, DMSO) в низкотемпературном синтезе боридов / **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, А. В. Вологжанина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, Н.Б. Генералова, Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // ЖНХ. – 2016. – Т. 61, № 9. – С. 1182–1191.

27. V.V. Avdeeva. Decachloro-closo-decaborate anion in copper(II) complexation reactions with N-donor ligands: 35Cl NQR and X-ray studies / **V.V. Avdeeva**, E. A. Kravchenko, A.A. Gippius, A.V. Vologzhanina, E. A. Malinina, S. V. Zhurenko, G. A. Buzanov, N. T. Kuznetsov // Polyhedron. 2017. – V. 127. – P. 238–247.

28. V.V. Avdeeva. Positional isomers of mononuclear silver(I) anionic complex $[Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10-x}Cl_x]]^-$ (x = 0 or 1) with apically and equatorially coordinated decahydrido-*closo*-decaborate and 2-chlorononahydrido-*closo*-decaborate ligands / **V.V. Avdeeva**, I.N. Polyakova, A.V. Vologzhanina, E.A. Malinina, K. Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Polyhedron. – 2017. – V. 123. – P. 396–403.

29. В.В. Авдеева. Новый метод синтеза комплексов металлов с анионом [*trans*-В₂₀Н₁₈]²⁻ / **В.В. Авдеева**, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2017. – Т. 474, № 6. – С. 700–702.

30. V. V. Avdeeva. Solid-State Reactions of Eicosaborate [B20H18]2- Salts and Complexes / V. V. Avdeeva, A. V. Vologzhanina, M. I. Buzin, A. O. Dmitrienko, P. V. Dorovatovskii, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov, E. D. Voronova, Y. V. Zubavichus // Chemistry – A European Journal, 2017. DOI:10.1002/chem.201703285

авторское свидетельство:

31. В. К. Скачкова, А. В. Грачев, Л. В. Гоева, А. Ю. Шаулов, Е. А. Малинина, **В.В. Авдеева**, А. А. Берлин, Н. Т. Кузнецов. Борсодержащий нейтронозащитный материал. RU 2550156 C1.

тезисы докладов:

32. В. В. Авдеева, Е.А. Малинина, Е.Ф. Сафронова, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов. Комплексные соединения меди(I) с кластерными анионами бора $B_n H_n^{2-}$ (n = 10, 12) и нейтральными N-содержащими органическими лигандами – VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров, г. Казань, 2009, с. 116.

33. **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.

34. 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.

35. Е.А. Малинина, А.Э.Дзиова, **В.В. Авдеева**, 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 ИОНХ РАН, Москва, 2010. С.35.

36. А.Э. Дзиова, **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.

37. **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 u o-phen*) // International conference on Boron Chemistry IMEBORON XIV, Niagara Falls, Canada, 2011. P.193.

38. **V.V. Avdeeva**, I.N. Polyakova, L.V. Goeva, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov. Coordination bonds in metal complexes with the closo-borate anions $B_n H_n^{2-}$ (n = 10, 12) // International conference on Boron Chemistry IMEBORON XIV, Niagara Falls, Canada, 2011. P.79.

39. А.Э. Дзиова, **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Синтез и строение комплексов меди(I), меди(II) и меди(I,II) с *клозо*-декаборатным анионом и 1,10-фенантролином // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров, г. Новосибирск, 2012, с. 287

40. **В.В.** Авдеева, Е.Ф. Сафронова, И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. О взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона с карбоновыми кислотами // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров, г. Новосибирск, 2012, с. 259.

41. E. Safronova, V. Avdeeva, A. Vologzhanina, L. Goeva, E. Malinina, N. Kuznetsov. Bivalent iron, cobalt and nickel complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2-bipyridyl with the closo-borate anions $B_n H_n^{2-}$ (n = 10, 12) // International conference "Organometallic and Coordination chemistry: fundamental and applied aspects", 2013, Nizhny Novgorod, Russia. P. 74.

42. E. Safronova, V. Avdeeva, A. Vologzhanina, I. Polykova, L. Goeva, E. Malinina, N. Kuznetsov. Interaction of iron(III) chloride with the *closo*-borate anions $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ in the presence of *Bipy* and *Phen* // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 6, 2013, Radziejowice, Poland. P. 94.

43. A. Kozlova, V. Kochnev, V. Avdeeva, I. Polyakova, L. Goeva, E. Malinina, N. Kuzhetsov. Long and short M-H(B) bonds in copper(II) and silver(I) complexes of the $B_n H_n^{2-}$ (n = 10, 12) with *bipy* and *bpa* // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 6, 2013, Radziejowice, Poland. P. 121

44. E. Malinina, L. Goeva, V. Skachkova, V. Avdeeva, A. Grachyov, A. Shaulov, A. Berlin. N. Kuzhetsov. Specific $[B_nH_n^2]$ -X interactions (X = C, N, O) in compounds containing $[B_nH_n]^2$ (n = 10, 12) anions // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 6, 2013, Radziejowice, Poland. P. 142.

45. **V. Avdeeva**, E. Safronova, A. Vologzhanina, E. Malinina, N. Kuznetsov Interaction of cobalt(II) with the closo-decaborate anion in the presence of phenanthroline // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 6, 2013, Radziejowice, Poland. P. 150.

46. **В.В.** Авдеева, И.Н. Полякова, А.В. Вологжанина, Л.В. Гоева. Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Кластерные анионы бора $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$ в реакциях комплексообразования Fe, Co и Ni с азагетероциклическими лигандами // Конференция молодых ученых ИОНХ РАН, 2015, С. 3-4

47. В. К. Скачкова, Л. В. Гоева, А. В. Грачев, Е. А. Малинина, **В. В. Авдеева**, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин, Н. Т. Кузнецов. Формирование борсиликатного покрытия в присутствии энергоемкого декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в силикатной матрице // Полимеры 2015, С. 124.

48. E. Malinina, **V. Avdeeva**, E. Kravchenko, A. Vologzhanina, N. Kuznetsov. Chemistry of the decachloro-*closo*-decaborate anion // European Conference on Boron Chemistry EuroBoron 7, Suzdal, Russia, 2016. P. 111.

49. Фирсова Е.О., Авдеева В.В., Жижин К.Ю., Полякова И.Н., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. Биядерные и полимерные комплексы серебра(I) с *клозо*декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016. С. 491.