ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

им. Н.С. КУРНАКОВА

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

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

(02.00.01- неорганическая химия)

Диссертация на соискание

ученой степени доктора

химических наук

Москва – 2017 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

5

введение

ГЛАВА І	Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) в реакциях комплексообразования (обзор литературы)	7				
I.1.	Свойства кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2}$ (n = 6, 10, 12) как лигандов	7				
I.2.	Соли кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$	12				
I.3.	Соли протонированных кластерных анионов бора Cat[B.H. 1]					
I.4.	Комплексы металлов с внешнесферными кластерными анионами 2 бора $[B_nH_n]^{2-}$ и их производными					
I.5.	Комплексы металлов с внутрисферными кластерными анионами 3 бора $[B_nH_n]^{2-}$ и их производными					
I.6.	Координационные соединения с экзо-полиэдрическими связями В-М 7					
I.7.	Координационные соединения, образующие единый п-вершинный 74 металлоборановый кластер					
I.8.	Соли и комплексы с димерным кластерным анионом бора $[B_{20}H_{18}]^{2-1}$	75				
I.9.	Заключение по обзору литературы 77					
	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	78				
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: реакции обмена лигандами	78				
П.1.	Реакции комплексообразования железа(II), кобальта(II) и никеля(II) с кластерными анионами бора [ВьоНьо] ²⁻ [ВьоСьо] ²⁻ и [ВооНьо] ²⁻	78				
П.2	Реакции комплексообразования марганца(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$	82				
Ш.З	Реакции комплексообразования меди(II) с кластерными анионами 10 бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}C]_{10}]^{2-}$					
II.4.	Реакции комплексообразования меди(I) с <i>клозо</i> -декаборатным анионом [B ₁₀ H ₁₀] ²⁻	103				
П.5.	Реакции комплексообразования серебра(I) с кластерными анионами 10 бора $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}H_{9}Cl]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$					
ГЛАВА III	Реакционная способность кластерного аниона бора $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и его производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2}$, $[B_{20}H_{18}]^{2}$ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов L: конкурирующие реакции	135				
III.1	Окислительно-восстановительные реакции с участием металлов	135				
III.1.1	и кластерных анионов оора Получение комплексов меди(II) с органическими лигандами в	136				
III.1.2	отсутствие <i>клозо</i> -декаборатного аниона Получение комплексов меди(II) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$	137				

- III.1.3 Получение смешанновалентных комплексов меди(I,II) с *клозо* 143 декаборатным анионом
- III.1.4 Проведение реакций комплексообразования исходя из солей 151 железа(III)
- III.1.5 Окислительно-восстановительные реакции с участием анионов 156 $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и [*trans*- $B_{20}H_{18}]^{2-}$ в присутствии кобальта(III) и золота(III)
- III.2 Получение замещенных производных *клозо*-декаборатного 160 аниона в ходе реакций с металлами
- III.2.1 Получение замещенных производных в ходе реакции 160 комплексообразования меди(II)
- III.2.2 Получение замещенных производных в ходе реакции 162 комплексообразования кобальта(II)
- III.3 Образование катионно-анионных соединений с кластерными 166 анионами бора в ходе реакций комплексообразования

ГЛАВА IV Особенности строения соединений с *клозо*-декаборатным 171 анионом $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ и его производными $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$

- IV.1 Виды изомерии в солях и комплексах с *клозо*-декаборатным 171 анионом и его производными
- IV.1.1. Позиционная изомерия в полимерных комплексах с *клозо* 173 декаборатным анионом
- IV.1.2 Позиционная изомерия в моноядерных комплексах с *клозо* 175 декаборатным анионом
- IV.1.3 Позиционная изомерия в биядерных комплексах с *клозо-* 178 декаборатным анионом
- IV.1.4. Изомерия в солях и комплексах с димерным кластером $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ 186
- IV.1.5. Изомерия в комплексах с *клозо*-декаборатным анионом, связанная с 188 разным окружением металла-комплексообразователя
- IV.2 Специфические взаимодействия в солях и комплексах с 191 клозо-декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^2$ и его производными $[B_{10}Cl_{10}]^2$ и $[B_{20}H_{18}]^2$ -
- IV.2.1
 Специфические взаимодействия В-Н...Н-Х (X = C, N, O)
 193

 IV.2.2
 Специфические взаимодействия В-Н...Х
 197
- IV.2.2 Специфические взаимодействия В-Н...ХIV.2.3 Специфические взаимодействия В-Н...π
- IV.2.3Специфические взаимодействия В-Н... π 198IV.2.4Специфические взаимодействия В-Сl...X в соединениях с декахлоро-199*клозо*-декаборатным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$

ГЛАВА V Возможные области применения полученных соединений 212

V.1. 212 Молекулярные магнетики V.2. Молекулярные переключатели на основе макрополиэдрического 217 димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ V.3. Борнейтронозащитный материал на основе жидкого натриевого 221 стекла и кластерных анионов бора V.4 222 Низкотемпературный синтез боридов металлов V.5 Твердофазный синтез комплексов металлов 224 V.6 Борнейтронозахватная терапия 225

	выводы	227				
ГЛАВА VI	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	229				
VI.1	Методы исследования и анализа					
VI.2	Синтез и очистка исходных веществ					
VI.3	Методики синтеза комплексов Cu(I), Cu(I,II), Cu(II) с кластерными 24 анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$					
VI.4.	Методики синтеза комплексов Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$	250				
VI.5	Методики синтеза замещенных производных клозо-декаборатного 2. аниона					
VI.6	Методики проведения окислительно-восстановительных реакций с 26 использованием соединений железа(III), кобальта(III)					
VI.7	Методики синтеза комплексов серебра(I) с кластерными анионами 26 $6000 [B_{10}H_{10}]^2$, $[B_{10}H_{20}]^2$, $[B_{10}H_{20}]^2$, $[B_{10}H_{20}]^2$					
VI.8	Синтез комплексов свинца(II) с Віру и лимерным анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$	268				
VI.9	Синтез комплексов золота(I) и золота(III) с анионом $[B_{20}H_{18}]^{2^{-1}}$	269				
VI.10	Твердофазные превращения в кристаллах с димерными анионами $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$	269				
VI.11	Синтез и данные ${}^{35}Cl$ ЯКР-спектроскопии солей пергалогенированного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$	272				
VI.12.	Синтез катионно-анионных соединений с <i>клозо</i> -декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2}$	278				

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

введение

К кластерным анионам бора относят соединения общей формулы $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12), которые представляют собой полиэдры, построенные из атомов бора, при этом каждый атом бора связан с экзо-полиэдрическим атомом водорода. Соединения представляют собой двухзарядные анионы и обладают трехмерной ароматичностью. Кластерные анионы бора склонны участвовать в реакциях замещения с сохранением борного остова и образуют большое число замещенных производных с числом заместителей от 1 но *n*. Интерес к этому классу соединений обусловлен в том числе широкими возможностями варьирования их геометрических и физических характеристик, что позволяет получать соединение с заданными свойствами.

Проблемы химии кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2^-}$, их строения, некоторые теоретические исследования, физико-химические свойства, способность к замещению *экзо*-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы с сохранением борного остова описаны в недавних обзорах [1–7]. Те немногие сведения о координационной способности кластерных анионов бора, которые описаны в вышеперечисленных обзорах, не охватывают весь круг проблем, возникающих в этой области. Литературные сведения, касающиеся исследований поведения высших полиэдрических анионов бора в реакциях комплексообразования с переходными металлами, немногочисленны и отрывочны, т.к. упор исследователей сделан на изучении реакционной способности этих анионов в процессах замещения атомов водорода на различные функциональные группы.

Одним из наиболее изучаемых направлений использования борсодержащих соединений были области науки, связанные с высокой энергоемкостью гидридных соединений бора: их использовали в качестве компонентов высококалорийных ракетных топлив [8], в пиротехнике и во взрывном деле в качестве инициаторов горения [9]. Высокую нейтронопоглощающую способность соединений бора (за счет того, что сечение захвата нейтронов изотопа бора-10 составляет 3600 барн) бло предложено использовать для создания прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий с хорошей адгезией к различным материалам [10, 11], а также нейтронозащитных тканей [12] и контрастных агентов для МРТ диагностики [13]. Между тем, комплексные соединения металлов с кластерными анионами бора могут использоваться как экстрагенты тяжелых металлов, прекурсоры металлоборидных соединений сложного состава, координационные полимеры, соединения с высокой энергоемкостью, использоваться в диагностике радионуклидов и т.д. [14-16].

Особенности строения бороводородных лигандов, используемых в работе,

5

существенно расширяют круг проблем, обсуждаемых в классической координационной химии, и заслуживают особого внимания исследователей, поскольку открывают широкие возможности для фундаментальных исследований, проводимых на стыке химии координационных соединений и специфической химии бороводородов. Среди таких проблем можно выделить: получение и исследование строения и свойств комплексных соединений с различными типами связей металл-кластер бора; изучение вторичных взаимодействий В-Н...Н-Х (X = N, O, C) или В-СІ...Х, возникающих в солях и комплексах кластерных анионов бора и их замещенных с атомами C, N, O органических молекул (лигандов, растворителей) или органических катионов, которые обусловлены природой борных кластеров; рассмотрение специфической изомерии комплексов металлов с 10-вершинным борным кластером, связанной с расположением атомов металла вокруг объемного *клозо*-бороводородного лиганда.

Природа металла-комплексообразователя, как и природа кластерных лигандов, существенно влияют не только на процессы комплексообразования, но и на характер связывания металла с борным кластером и строение образующихся комплексов. Рассматриваемые лиганды представляют собой объемные полиэдры. Во взаимодействие с металлом могут быть вовлечены вершины, ребра или грани борного полиэдра, а также могут реальизовываться комбинированные способы координации (например, ребернограневая); следовательно, *клозо*-бороводородные анионы можно рассматривать как *полидентатные лиганды* с потенциальной максимальной дентатностью, равной числу атомов бора в полиэдре.

В ряду полиэдрических систем $[B_nH_n]^{2^-}$ не все анионы являются в одинаковой степени доступными и изученными. Синтез анионов $[B_6H_6]^{2^-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$, а также синтез производных *клозо*-декаборатного аниона – димерного дианиона $[B_{20}H_{18}]^{2^-}$ и перхлорированного $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ – не представляет особых трудностей, эти анионы удобны с точки зрения длительного хранения и исследования их химических и физикохимических свойств. Соединения с анионами $[B_{11}H_{11}]^{2^-}$ и $[B_9H_9]^{2^-}$ синтезировать и исследовать значительно труднее. Что касается анионов $[B_7H_7]^{2^-}$ и $[B_8H_8]^{2^-}$, то удобные способны синтеза в препаративных количествах для них еще не найдены, а их свойства практически не изучены.

Далее в работе приводится обзор литературы, посвященный координационной химии наиболее изученных кластерных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12), который отражает ситуацию, сложившуюся в настоящее время в данной области химии.

Глава I. КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12) В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

I.1. Свойства кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 6, 10, 12) как лигандов

К кластерным анионам бора относятся анионы общей формулы $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12), которые представляют собой замкнутые правильные многогранники (полиэдры) с треугольными гранями и количеством вершин n, равным числу атомов бора в молекуле. При этом каждый остовный атом бора связан двухцентровой ковалентной связью с одним *экзо*-полиэдрическим атомом водорода. Идеализированные геометрии кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) представлены на рис. 1.

Гексагидро-клозо-гексаборатный анион [B₆H₆]²⁻ представляет собой октаэдр, декагидро-*клозо*-декаборатный анион [B₁₀H₁₀]²⁻ имеет форму двухшапочной Архимедовой антипризмы, додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2}$ - представляет собой икосаэдр. Рассматривая геометрию декагидро-клозо-декаборатного аниона, видно, что он содержит два типа атомов бора: с КЧ 5 (у двух апикальных вершин В1 и В10) и 6 (у восьми экваториальных вершин), тогда как КЧ всех атомов бора в анионе [B₆H₆]²⁻ равно шести. Наличие в анионе $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ только пяти, а в анионе $[B_{12}H_{12}]^{2}$ высококоординированных атомов бора привело к мнению, что координационную способность аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, последнего и наиболее устойчивого в ряду полиэдров $[B_nH_n]^{2}$, исследователи относили к «нулевой» [17], не рассматривая его в качестве потенциального лиганда. Стоит отметить, что наибольшее число связей, которое образует атом бора в борных кластерах равно 7 и реализуется в анионе $[B_{11}H_{11}]^{2}$, что указывает на принципиальную возможность аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (КЧ = 6) участвовать в образовании связей. Исследование координационных свойств анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ показало во многом их схожесть, что будет рассмотрено далее.

Изучению химической связи в кластерных анионах бора посвящено большое количество статей и обзоров, как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Рассмотрение всех подходов к решению этой задачи выходит за рамки настоящей работы. Следует лишь отметить, что многие особенности химического поведения (кинетическая стабильность, термическая устойчивость соединений, многообразие реакций замещения с сохранением борного остова) связаны в первую очередь с трехмерной ароматичностью анионов [B_nH_n]²⁻ [18, 19].



Рис. 1. Полиэдрические бороводородные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12); в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$: а – апикальные атомы, остальные – экваториальные (е).

Особо следует подчеркнуть, что рассматриваемые *клозо*-бороводородные анионы, будучи электронодефицитными соединениями, с точки зрения классической координационной химии не имеют донорных атомов в том понимании, что ни атомы бора, ни тем более атомы водорода не содержат донорной электронной пары. Специфика кластерных анионов бора как лигандов заключается в том, что донорная пара электронов располагается на связи бор-водород и в равной степени принадлежит и атому бора, и атому водорода.

Оценка донорной способности *клозо*-бороводородных анионов $B_n H_n^{2-}$ в зависимости от числа атомов бора, входящих в остов, была выполнена *Mebel* и др. в середине 70-х гг. и описана в сборнике научных трудов [17]. На основании расчетных данных, приведенных в табл. 1, авторы приходят к следующим выводам: анион $[B_6 H_6]^{2-}$ способен выступать в качестве практически бидентатного лиганда, поскольку его донорная способность оценивается возможностью донировать 1.8 электронной пары; анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ способен выступать в роли донора электронов, но заметно более слабого, чем *клозо*-гексаборатный анион, так как его донорная способность соответствует 0.6 электронной пары; анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не имеет избытка электронной плотности и, следовательно, не может выступать донором электронов.

8

Анион $[\mathbf{B}_n\mathbf{H}_n]^{2}$ -	Степень электрон- дефицитности	Порядок связи ВН	Избыток электронных пар на одной связи	Избыток электронных пар на анионе
$[B_6H_6]^{2-}$	0.583	0.743	0.15	1.8
$[\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{10}]^{2}$	0.458	0.945	0.025	0.6
$[B_{12}H_{12}]^{2}$	0.433	1.000	0	0

Таблица 1. Донорная способность *клозо*-бороводородных анионов $[B_n H_n]^{2^-}$.

Отталкиваясь от данных, приведенных в табл. 1, долгое время *клозо*бороводородные анионы в силу электрон-дефицитного характера их строения и высокой степени делокализации электронной плотности традиционно считались системами, не способными координироваться к атомам металлов, и, соответственно, им отводилась лишь роль противоионов. Однако данный подход нельзя считать правомерным, поскольку, как показали дальнейшие исследования в области координационной химии металлов с кластерными анионами бора, *клозо*-бороводородные анионы относятся к внутрисферным полидентатным лигандам, активно участвующим в образовании комплексных соединений, что справедливо даже для *клозо*-додекаборатного аниона, координационную способность которого предлагалось считать равной 0.

Следует отметить, что в настоящее время оценивать дентатность кластерного аниона бора по способности донировать пару электронов некорректно. В качестве меры дентатности удобнее рассматривать количество атомов бора кластерного аниона, вовлеченных в координацию с металлом; то есть дентатность кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ может изменяться от нуля до n (n = 6, 10, 12).

На основании литературных данных на сегодняшний день можно предложить следующую классификацию соединений с *клозо*-бороводородными анионами:

- соли кластерных анионов бора Cat₂[B_nH_n]

Поскольку кластерные анионы бора являются двухзарядными анионами, они образуют большое число солей с органическими катионами и катионами щелочных металлов. Этот класс соединений включает соли Cat₂[B_nH_n], где могут наблюдаться специфические многоцентровые взаимодействия между органическим катионом и кластерным анионом бора.

- соли протонированных кластерных анионов бора Cat[B_nH_{n+1}]

Кластерные анионы бора могут образовывать протонированную форму, содержащую помимо гидридных атомом водорода *клозо*-бороводородного остова

дополнительный протон, при этом соли протонированных анионов $Cat[B_6H_7]$ и $Cat[B_{10}H_{11}]$ можно рассматривать как аналоги комплексов $Cat[MB_nH_n]$. В протонированных кластерных анионах $Cat[B_6H_7]$ и $Cat[B_{10}H_{11}]$ дополнительный атом водорода оказывается связанным с гранью BBB борного полиэдра и выступает в роли жесткого акцептора.

- комплексы металлов с внешнесферными кластерными анионами бора $[B_n H_n]^{2-}$

В этой группе соединений наибольший интерес представляют комплексы, где наблюдаются специфические взаимодействия между кластерным анионом бора и металлом-комплексообразователем, внутрисферным лигандом, органическим катионом или молекулами растворителя;

- комплексы металлов с внутрисферными кластерными анионами бора $[B_n H_n]^{2-}$

Эта группа соединений включает в себя координационные соединения металлов с кластерными анионами бора в качестве внутрисферных лигандов. Систематические исследования в этом направлении, проводимые нами в последнее время, привели к развитию концепции образования комплексов металлов с внутрисферными кластерными анионами бора. Кластерные анионы бора, обладающие относительно большим размером, большим зарядом и склонные проявлять восстановительные свойства можно отнести к мягким основаниям по Пирсону [20]. Такое отнесение объясняет получение наиболее прочных комплексов с металлами, относящимися к мягким кислотам, в которых кластерные анионы бора участвуют в координации к металлу. Такой подход существенно расширил ряд комплексов металлов с внутрисферными клозо-бороводородными анионами: в настоящее время синтезировано и исследовано более ста пятидесяти соединений, тогда как к концу XX века в литературе было описано менее 10 примеров подобных комплексов. Учитывая специфику строения и химического поведения кластерных анионов бора, на основании накопленного синтетического материала и анализа большого количества структур с внутрисферными кластерными анионами бора, можно представить несколько типов связи металла с борным полиэдром в комплексах:

- за счет *трехцентровых взаимодействий МНВ*, в котором атомы металла, бора и водорода вносят равный вклад в образование связи (при этом угол МНВ равен 90-100°) (рис. 2а);

- за счет *трехцентровых взаимодействий М-Н-В* через мостиковый атом водорода, где атом бора оказывается не связанным с металлом (угол больше 120°) (рис. 2б);

10

- за счет *связей М-В(Н)* с атомом бора, который остается связанным с *экзо*полиэдрическим атомом водорода, но последний не направлен на связь М-В и не участвует в образовании связи с металлом (угол МНВ при этом менее 90°) (рис. 2в).

Следует отметить, что координация борного кластера может реализоваться как через атом бора (рис. 2а-в), так и через ребро (рис. 2г) или грань (рис. 2д) с теми же типами связей. Наиболее широко распространены комплексные соединения с внутрисферными *клозо*-бороводородными анионами, в которых кластерные анионы бора связаны с металлом трехцентровыми связями МНВ (первая группа соединений, рис. 2а, 2г). Наличие трехцентровых двухэлектронных связей (3ц2э) связей отчетливо проявляется в ИК-спектрах синтезированных соединений в виде полос поглощения v(BH)_{MHB}, соответствующих валентным колебаниям BH-групп, координированных к металлу, в области 2400-2100 см⁻¹, тогда как полосы поглощения v(BH), соответствующие валентным колебаниям «свободных» BH-связей, проявляются в виде полосы с максимумом около 2500 см⁻¹.



Рис. 2. Возможные способы координации борных кластеров к атомам металла.

- замещенные производные анионов [B_nH_n]²⁻ с прямой связью М-В

В этих соединениях атомы металла замещают экзо-полиэдрические атомы водорода в кластерных анионах бора с образованием σ-связи М-В (рис. 2e). Их образование легко можно идентифицировать по спектрам ¹¹В ЯМР, которые соответствуют спектрам замещенных производных с другими функциональными группами.

- металлобораны

К этому классу соединений относятся координационные соединения, в которых атомы металла внедряются в борный остов, образуя с помощью многоцентровых связей единый металлоборановый кластер (реакции полиэдрического расширения).

Каждый из перечисленных классов соединений будет подробно описан ниже.

І.2. Соли кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12) являются двухзарядными анионами и образуют большое число солей $Cat_2[B_nH_n]$ с органическими катионами (алкиламмониевыми, фосфониевыми, арсониевыми) или катионами щелочных металлов. Наиболее важными с точки зрения синтеза *клозо*-дека- и додекаборатами являются триэтиламмониевые соли (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] и (Et₃NH)₂[B₁₂H₁₂], т.к. именно на получении этих солей основан метод синтеза анионов [B₁₀H₁₀]²⁻ [21] и [B₁₂H₁₂]²⁻ [22] из декаборана-14 и триэтиламинборана, использующийся в настоящее время в лабораторных условиях.

$$B_{10}H_{14} + 2Et_3N \xrightarrow{\kappa cunon, 50^{\circ}C} 1, 6 - (Et_3NH)_2 B_{10}H_{12} \xrightarrow{\kappa cunon, 100^{\circ}C} (Et_3NH)_2 B_{10}H_{10}$$
$$B_{10}H_{14} + 2Et_3N \cdot BH_3 \xrightarrow{\epsilon \kappa cade \kappa an, 190^{\circ}C} (Et_3NH)_2 B_{12}H_{12} + 3H_2$$

Кипячением триэтиламмониевой соли в водном растворе соответствующего гидроксида металла до полного удаления триэтиламина можно получить *клозо*-дека- и додекабораты щелочных металлов. Катионным обменом на сильнокислотном катионите из *клозо*-боратов щелочных металлов можно получить соответствующие *клозо*-бороводородные кислоты (20%) (H₃O)₂[B_nH_n] (n = 10, 12), нейтрализация которых гидроксидами алкиламмония позволяет получать *клозо*-бораты с органическими катионами R_nNH_{4-n}⁺ (n = 1-4), Ph₄P⁺, Ph₄As⁺, Ph₃CH₂NaphP⁺. Кроме того, соли анионов [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₂H₁₂]²⁻ с органическими катионами можно получить по обменным реакциям боратов щелочных металлов с соответствующими галогенидами.

Синтез аниона [B₆H₆]²⁻[23] включает следующие реакции:

$$2NaBH_{4} + I_{2} \xrightarrow{ducnum, 100°C} NaB_{3}H_{8} + 2NaI + 2H_{2}$$
$$2NaB_{3}H_{8} \xrightarrow{ducnum, 162°C} Na_{2}B_{6}H_{6} + 5H_{2}$$

На ионообменных смолах можно получать соли других щелочных металлов с клозо-гексаборатным анионом. Реакции в водном растворе приводят к получению солей [B₆H₆]²⁻ или протонированию аниона [B₆H₇]⁻, который будет рассмотрен ниже (см. главу I.3). Устойчивость образующихся солей в значительной степени определяется соотношением размеров катиона и аниона.

Поскольку настоящий обзор призван охарактеризовать координационную способность кластерных анионов бора, нам бы хотелось обратить внимание прежде всего на соли с органическими катионами, в состав которых входят NH- и NH₂-группы, в которых наблюдаются специфические катион-анионные взаимодействия, носящие многоцентровый характер.

Впервые наличие контактов (N)H···H(B) было установлено авторами [24] при клозо-декаборатного PCA исследовании метолом солей аниона с моно-И дипротонированным бипиридилом $(BipyH)_2[B_{10}H_{10}]$ и $(BipyH_2)[B_{10}H_{10}]$. Позднее в [25] было установлено, что на карте разностной электронной плотности кристалла соединения (BipyH₂)[B₁₀H₁₀] пик в области короткого контакта (N)H···H(B) (1.91(3) Å) смещен от отрезка Н…Н и расположен между ребром В-В и атомом N. Это позволило авторам предположить, что перенос заряда с аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ на катион $(BipyH_2)^{2+}$ осуществляется в результате взаимодействия между атомами В и N, а короткие контакты H…H обусловлены этим взаимодействием.

Подобные взаимодействия были обнаружены в *клозо*-додекаборатах триэтиламмония ((C_2H_5)_3NH)_2[$B_{12}H_{12}$] [26]. В соединении ((C_2H_5)_3NH)_2[$B_{12}H_{12}$] авторы отмечали укороченные расстояния между катионом (C_2H_5)_3NH⁺ и анионом [$B_{12}H_{12}$]²⁻ [26]. Расстояние (N)H···B(H) составляло 2.8 Å, при этом протон располагался над треугольной гранью аниона [$B_{12}H_{12}$]²⁻. В структуре (BipyH)₂[$B_{12}H_{12}$] найдено, что атом H(N) катиона BipyH⁺ расположен над центром ребра икосаэдра B-B, образуя укороченные контакты (N)H···B(H), равные 2.67(4)–2.71(4) Å [27].

Получение и исследование методами ИК-спектроскопии [28–30] и РСА [30, 31] ряда *клозо*-боратов Cat₂[B_nH_n] (n = 10, 12) с широким спектром органических катионов (R₂NH₂⁺, R₃NH⁺, GuH⁺, AguH⁺, где R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉; Gu = гуанидин CN₃H₅, Agu = аминогуанидин CN₄H₆) позволило более детально исследовать природу специфических взаимодействий в перечисленных солях. В работе [30] при исследовании строения соединения ((CH₃)₃NH)₂[B₁₀H₁₀] методом РСА (рис. 3) обнаружено, что взаимодействие

между катионом (CH₃)₃NH⁺ и *клозо*-декаборатным анионом имеет сложный характер, подобный связыванию дополнительного атома водорода в сверхэлектронодефицитных анионах [B₆H₇]⁻ [32] и [B₁₀H₁₁]⁻ [33, 34]. В последних дополнительный атом водорода H* полностью принадлежит кластерным анионам бора, а расстояния H*-B в анионах [B₆H₇]⁻ и [B₁₀H₁₁]⁻ составляют 1.15 Å и близки расстояниям H-B в анионах [B₆H₆]²⁻ и [B₁₀H₁₀]²⁻ (более подробно протонированные анионы [B_nH_{n+1}]⁻ рассмотрены в разделе I.3). В соединении ((CH₃)₃NH)₂[B₁₀H₁₀] реализуется промежуточное состояние, в котором атом водорода алкиламмониевого катиона (CH₃)₃NH⁺, как и в случае протонированных анионов, располагается в центре над треугольной гранью полиэдра BBB с образованием η^3 -связывания. При этом расстояние (N)H···B(H) намного длиннее (2.52–2.65 Å), что объясняется связью протона одновременно и с атомом азота алкиламмониевого катиона, и с *клозо*-декаборатным анионом. Расстояния (N)H····B(H).



Рис. 3. Специфические взаимодействия Cat…[B_nH_n²⁻] в ((CH₃)₃NH)₂B₁₀H₁₀.

Анализируя данные для алкиламмониевых *клозо*-боратов, содержащих NH- и NH₂-группы, а также принимая во внимание полидентатность кластерных анионов бора, в [29] отмечено, что существенное увеличение количества NH₂-групп в составе органического катиона приводит к участию практически всех BH-групп полиэдров в катион-анионных взаимодействиях Cat···[B_nH_n]²⁻. Наглядным примером этому служат *клозо*-бораты аминогуанидиния (AguH)₂B₆H₆ и (AguH)₂[B₁₂H₁₂] [31, 35, 36] (рис. 4), в которых практически все атомы бора полиэдров участвуют во взаимодействиях Cat···[B_nH_n]²⁻. В результате рентгеноструктурного исследования соли (AguH)₂B₆H₆·2H₂O [16, 20] (рис. 4a) были обнаружены многоцентровые специфические взаимодействия (N)H···H(B), (N)H···B(H) и (H)N···B(H), при этом соответствующие расстояния находятся в интервалах 2.13(3)-2.76(3), 2.60(2)-2.77(2) и 3.410-3.548(2) Å. Катион-анионные взаимодействия *клозо*-додекаборатного аниона с аминогруппами аминогуанидиния в соединении (AguH)₂[B₁₂H₁₂] представлено на рис. 46.

Анализ ИК-спектров и РСА солей кластерных анионов бора показал, что присутствие в ониевых солях катион-анионных взаимодействий $\operatorname{Cat}^{-1}[\operatorname{B}_{n}\operatorname{H}_{n}]^{2^{-}}$ отражается в ИК-спектрах в виде сильного расщепления полосы валентных колебаний v(BH) на несколько компонент, что свидетельствует о нарушении исходного состояния ВН-связей. Одновременно с изменениями в области v(BH) наблюдается понижение частот валентных колебаний v(NH).



Рис. 4. Специфические взаимодействия Cat…[B_nH_n²⁻]: а) в структуре (AguH)₂[B₆H₆] ·2H₂O: контакты (O)H…B и (N)H…B двух независимых анионов [B₆H₆]²⁻; б) с аминогруппами аминогуанидиния в соединении (AguH)₂[B₁₂H₁₂].

Представленные данные позволяют говорить о многоцентровом характере специфических взаимодействий Саt… $[B_nH_n]^{2^-}$, в которые могут быть вовлечены вершины, ребра или грани борных полиэдров, при этом N-H связи направлены на ребра B-B, на связи B-H или атомы H анионов $[B_nH_n]^{2^-}$. Набор расстояний межатомных контактов с участием однотипных атомов, определенных по данным РСА для большого ряда солей, позволяет выделить среди катион-анионных взаимодействий более короткие и более длинные контакты, подробно рассмотренные в [37, 38]. Следует отметить, что многоцентровые взаимодействия BH-групп кластерных анионов бора и NH- и NH₂-групп алкиламмониевых катионов, описанные выше, сохраняются и в комплексах металлов, содержащих анионы $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$ и алкиламмониевые катионы, а также в смешаннолигандных комплексах при наличии других лигандов, содержащих NH- и NH₂-группы.

Для выяснения природы взаимодействия Cat…[B_nH_n]²⁻ в пиридиниевой соли (PyH)[B₁₀H₁₀], авторами [39] исследована структура производного (Py-R)₂[B₁₀H₁₀], где R = $C_{12}H_{25}$, в котором протон при атоме азота пиридиния замещен углеводородным радикалом R (рис. 5). В структуре авторы отмечают наличие контактов B(3)H3...H1(C1) 2.41(8) Å, которые приводят к образованию в кристалле ассоциата аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ и четырех катионов $C_{17}H_{30}N^+$. В ИК-спектре авторы отмечают расщепление полосы валентных колебаний связей BH, аналогично наблюдаемым в ИК-спектрах вышеописанных *клозо*боратов алкиламмония.



Рис. 5. Структура (C₁₇H₃₀N)₂B₁₀H₁₀ в проекции на [100] и [010].

І.3. Соли протонированных кластерных анионов бора Cat[B_nH_{n+1}]

Одной из характерных особенностей химических свойств полиэдрических анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) является способность многих из них присоединять протон с образованием нового класса однозарядных анионов $[B_nH_{n+1}]^-$, сохраняющих полиэдрическую структуру, причем протон оказывается связанным с борным полиэдром. Поскольку образование протонированных анионов происходит за счет новых многоцентровых связей без изменения числа остовных электронов, то подобные структуры получили название «сверхэлектронодефицитных».

Протонирование кластерных анионов бора фактически можно рассматривать как процесс комплексообразования: в обоих случаях наблюдается присоединение акцептора

(протона или металла M⁺) с образованием однозарядного аниона, который выводится из реакционного раствора в присутствии подходящего крупного катиона. Эти два процесса можно проиллюстрировать с помощью схем:

$$[\mathbf{B}_{n}\mathbf{H}_{n}]^{2-} + \mathbf{H}^{+} \rightarrow [\mathbf{H}\mathbf{B}_{n}\mathbf{H}_{n}]^{-} \equiv [\mathbf{B}_{n}\mathbf{H}_{n+1}]^{-}$$

$$[\mathbf{B}_{n}\mathbf{H}_{n}]^{2} + \mathbf{M}^{+} \rightarrow [\mathbf{M}\mathbf{B}_{n}\mathbf{H}_{n}]^{-}$$

Строение анионных комплексов Cat[MB_nH_n] ($M = Cu^+$, Ag^+ ; n = 10, 12) и механизм их образования рассмотрен ниже.

Способность кластерных анионов бора к протонированию падает в том же ряду, что и предполагаемая ранее способность к комплексообразованию: $[B_6H_6]^{2-} > [B_{10}H_{10}]^{2-} > [B_{12}H_{12}]^{2-}$, что можно объяснить возрастающей электронодефицитностью образующихся связей в протонированных анионах.

Строение и свойства протонированных анионов весьма важны не только с точки зрения того, что они образуют новый класс сверхэлектронодефицитных соединений, но и для понимания механизмов процессов, протекающих в кислотных условиях. Вопрос о возможности присоединения протона первоначально обсуждался для аниона [B₆H₆]²⁻ [40-42], и предпочтение было отдано расположению протона над гранью ВВВ полиэдра. Позднее в [17] был проведен расчет протонированных форм для всех представителей кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12). Для $[B_6H_7]^{-}$ методом РСА подтверждена структура, в которой протон связан с тремя атомами бора, образующими грань полиэдра BBB, четырехцентровой связью, при этом соответствующие атомы водорода не участвуют в удержании протона и отвернуты в сторону [43, 44]. Квантовохимические расчеты, проведенные для аниона [B₁₀H₁₁]⁻ [45], также показали, что из семи возможных конфигураций наиболее предпочтительной является структура, в которой дополнительный протон координирован тридентатно над апикальной гранью полиэдра, причем ближе к апикальным атомам бора.

Позднее протонированные формы для *клозо*-гекса- и *клозо*-декаборатных анионов были синтезированы и охарактеризованы. Для получения ундекагидро-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ был разработан удобный метод синтеза Cat $[B_{10}H_{11}]$ из солей Cat $_2[B_{10}H_{10}]$ с использованием трифторуксусной кислоты [34, 46]. Установлено, что соли Cat $[B_{10}H_{11}]$ могут быть выделены из системы «ацетонитрил/трифторуксусная кислота» только с крупными органическими катионами. Структурные исследования солей [PPh₄][B₁₀H₁₁] и [P(*Et*)Ph₃][B₁₀H₁₁] [47, 48] не позволили однозначно локализовать положение протона. Дальнейшие исследования строения (Ph₃Pbenzyl)[B₁₀H₁₁] [34] и (NaphCH₂Ph₃P[B₁₀H₁₁] [49] методом РСА при низкой температуре (110 K) подтвердили расположение протона над треугольной гранью BBB полиэдра (рис. 66). В структурах наблюдается относительное

удлинение связей ВВ в экваториальном поясе полиэдра грани ВВВ, с которой связан протон. Следует отметить, что в структурах соединений Cat[B₁₀H₁₁] наблюдается разупорядоченность дополнительного атома водорода, которая не снимается полностью даже при снижении температуры рентгеноструктурного эксперимента до 110 К.



Рис. 6. Строение аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в $(Ph_3EtP)_2[B_{10}H_{10}]$ (а) и протонированного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ в $(NaphCH_2Ph_3P[B_{10}H_{11}])$ (б).

Более того, данные динамической ¹¹В ЯМР-спектроскопии показали, что в растворе при комнатной температуре наблюдается миграция протона по апикальным граням при одной вершине, а при повышении температуры до 60°С протон начинает мигрировать по полиздру от одной апикальной вершины к другой [34, 50]. Нежесткость к миграции дополнительного протона вокруг борного остова является структурной особенностью анионов $[B_nH_{n+1}]^-$.

Первоначально химия кластерных анионов бора развивалась в водных растворах, поэтому метод синтеза аниона [B₆H₇]⁻ был разработан именно для водных растворов [32]. Ввиду высокой реакционной способности *клозо*-гексаборатного аниона, в воде существует равновесие:

 $[B_6H_6]^2 + HOH \square [B_6H_7]^2 + OH^2$

Однако наиболее простой способ сдвига равновесия в сторону образования протонированного аниона $[B_6H_7]^-$ путем подкисления оказывается невозможным, т.к. в таких условиях анион $[B_6H_6]^{2^-}$ гидролизуется до боратов [17]. Достаточно удобным способом синтеза $[B_6H_7]^-$ оказалось введение в реакционный раствор крупных органических катионов (в частности, в виде соответствующих алкиламмониевых и фосфониевых галогенидов), которые образуют малорастворимые соли Cat $[B_6H_7]$ и сдвигают равновесие в сторону образования аниона $[B_6H_7]^-$. Однако необходимо учитывать, что при этом должны использоваться такие катионы, соли которых с анионом $[B_6H_7]^-$

18

причем на реакцию существенным образом влияет pH раствора. Так, в случае тетраэтиламмониевой и тетраметиламмониевой солей в зависимости от pH среды из раствора может осаждаться как смесь солей $Cat[B_6H_7]$ и $Cat_2[B_6H_6]$, так и одна из них [17].

Строение аниона $[B_6H_7]^-$ было подтверждено методом РСА для солей $(Ph_4P)[B_6H_7]$ [17] и $(Bu_4N)[B_6H_7]$ [51], где положение дополнительного атома водорода совпадает с вышеописанным для ундекагидро-декаборатного: протон образует η^3 -связь с гранью BBB октаэдра. Кроме того, для $[B_6H_7]^-$ по обменной реакции $[NiL_3]Cl_2$ и $M_2[B_6H_6]$ ($M = Na^+, K^+, Cs^+$; L = Phen, Bipy) получены комплексные соединения никеля(II) состава [NiBipy3][B₆H₇]₂ и [NiPhen₃][B₆H₇]₂ [17, 32], в которых сверхэлектронодефицитный анион $[B_6H_7]^-$ выступает в качестве внешнесферного лиганда, при этом связь Ni– $[B_6H_6]^{2^-}$ отсутствует. Кроме того, описан аналогичный комплекс марганца [MnPhen₃][B₆H₇]₂, который был синтезирован при взаимодействии Cs₂[B₆H₆] с хлоридом марганца(II) и фенантролином [52] при pH = 4.56. В структуре наблюдается сильная разупорядоченность протона: в одном анионе [B₆H₇]⁻ протон разупорядочен по двум граням B(1)B(4)B(5) и B(4)B(5)B(6), а в другом анионе локализовать протон не удается, он разупорядочен сразу по нескольким позициям, поэтому на рис. 7 представлен только анион [B₆H₇]²⁻.

Следует отметить, что среди протонированных анионов [B_nH_{n+1}]⁻ комплексные соединения были получены лишь для сверхэлектронодефицитного производного полиэдрического аниона [B₆H₆]²⁻ – аниона [B₆H₇]⁻.



Рис. 7. Кристаллическая структура [MnPhen₃][B₆H₇]₂: ввиду разупорядоченности протонов показан только один протонированный анион [B₆H₇]⁻.

Теоретические расчеты протонированного аниона $[B_{12}H_{13}]^{-}$, проведенные в [53], указывают на то, что среди четырех возможных альтернативных структур $[B_{12}H_{13}]^{-}$ наиболее предпочтительны две, близкие по энергии (в пределах 1 ккал): одна соответствует слабо связанному комплексу $[B_{12}H_{11}\cdot H_2]$, в другой расположение протона аналогично установленным для $[B_6H_7]^{-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ – над одной из граней икосаэдра, при этом протон может мигрировать с грани на грань через ребро (энергетический барьер 2,5 ккал). Для первой структуры $[B_{12}H_{11}\cdot H_2]$ миграция протона приводит к деструкции аниона и высвобождению H₂.

Таким образом, согласно теоретическим расчетам [53], процесс протонирования аниона $[B_{12}H_{12}]^{2}$ может быть описан следующим образом: в присутствии H⁺ анион $[B_{12}H_{12}]^{2}$ трансформируется в $[B_{12}H_{13}]^{-}$, который нестабилен и склонен к высвобождению молекулярного водорода H₂ и образованию частицы $[B_{12}H_{11}]^{-}$, которая далее взаимодействует с исходным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2}$ с образованием трианиона $[B_{24}H_{23}]^{3}$.

Отметим, что в расчетах [53] учитывалось существование протона в виде H⁺ и его участие в реакции. В действительности, в растворе H⁺ существует в виде ассоциатов с молекулами растворителя, поэтому реакция протекает с участием других молекул, находящихся в системе. Добавление трифторуксусной кислоты к аниону $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не приводит к мгновенному синтезу $[B_{24}H_{23}]^{3-}$, как можно было бы ожидать, судя по теоретическим расчетам. Получение аниона $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ возможно при электролизе раствора [54], содержащего соль Cat₂[B₁₂H₁₂]. Авторами [55] отмечалось получение димерного аниона $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ при длительном выдерживании кислоты (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] при повышенной температуре (80°C).

До настоящего времени вопрос существования протонированного аниона $[B_{12}H_{13}]^{-}$ остается открытым, тогда как трианион $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ был выделен в виде комплексов железа(II) и золота, строение которых установлено методом PCA. Комплекс $M_3[B_{24}H_{23}](CH_3CN)_{1.5}$ (M = [CpFe{C₅H₄(CH₂NMe₃)}]) [54] был получен взаимодействием соответствующего иодида MI с (Bu₄N)₃[B₂₄H₂₃], полученного электролизом раствора $Na_2[B_{12}H_{12}]$ в ацетонитриле. Методом PCA установлено, что трианион $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ состоит из двух икосаэдров $B_{12}H_{11}$, связанных мостиковым атомом водорода, причем угол B-H-B' составляет 128.2°, а расстояния B-H' и B'-H' равны 1.21(3) и 1.23(3) Å, соответственно.

При взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ с Au(Ph₃P)Cl в системе бензол-ацетонитрил был получен комплекс золота $[(PPh_3)_8Au_9][B_{24}H_{23}]$ [56]. Обнаружено, что в этом соединении в качестве противокатиона выступает девятивершинный кластер золота $[(PPh_3)_8Au_9]^+$, в то время как трианион $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ в анионной части комплекса имеет центросимметричное строение (рис. 8). Мостик В-H-B' линейный, что подтверждает данные, рассчитанные для $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ в [57], расстояние В-H составляет 1.08 Å [56].



Рис. 8. Кристаллическая структура кластера золота (а) и димерного трианиона $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ (б) в составе комплекса [(PPh₃)₈Au₉](B₂₄H₂₃).

Подтверждением рассчитанных данных протонирования аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ был бы синтез аниона $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ в присутствии трифторуксусной кислоты. Однако такой подход не может быть реализован аналогично синтезу протонированного аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$, т.к. в присутствии трифторуксусной кислоты из реакционного раствора, содержащего *клозо*-додекаборатный анион, выделяется монозамещенный продукт $[B_{12}H_{11}(CF_3COO)]^{2-}$ [54].

При присоединении протона к анионам $[B_nH_n]^{2-}$ геометрические структуры полиэдров деформируются, наблюдается перераспределение электронной плотности в результате поляризующего влияния протона, причем наиболее сильно это проявляется со стороны кластера, непосредственно связанного с дополнительным атомом водорода (протоном). Неравномерное распределение электронной плотности по борному остову делает систему более реакционноспособной. Присоединение протона к анионам $[B_nH_n]^{2-}$ можно рассматривать как присоединение акцептора, сопровождающееся добавлением одной свободной 1s орбитали, которая заполняется за счет донирования на эту орбиталь электронов остова.

I.4. Комплексы металлов с внешнесферными кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ и их производными

I.4.1. Комплексы с внешнесферными анионами $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Комплексные соединения, в которых *клозо*-бороводородные анионы являются противоионами, представляют собой наиболее изученную группу соединений. В литературе описано достаточно большое количество комплексных соединений, в первую очередь аквакомплексов, содержащих во внешней сфере *клозо*-бороводородные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 6, 10, 12) и их производные.

Аквакомплексы. Данные по комплексам, в состав которых в роли противоиона входит гексагидро-*клозо*-гексаборатный анион, низший и наиболее реакционноспособный представитель в ряду полиэдрических анионов бора, немногочисленны. Так, в [58] рассмотрены аквакомплексы щелочных металлов с анионом $[B_6H_6]^{2^-}$ состава $M_2[B_6H_6] \cdot nH_2O$ (M = Li⁺, Na⁺; n = 7, 2). Установлено, что при нагревании Li₂ $[B_6H_6] \cdot 7H_2O$ удаление последних молекул воды происходит с одновременным разложением соединения, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. При термолизе $Na_2[B_6H_6] \cdot 2H_2O$ аквакомплексы теряют координированные молекулы воды и образуют безводную соль $Na_2[B_6H_6]$, отличающуюся высокой устойчивостью. Рентгеноструктурные исследования безводного гексагидро-*клозо*-гексабората калия и цезия показывают, что анион $[B_6H_6]^{2^-}$ представляет собой правильный октаэдр, что подтверждает ионное строение солей $K_2[B_6H_6]$ и $Cs_2[B_6H_6]$ [59].

Достаточно широко в литературе представлены аквакомплексы щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов, урана с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2}$. Так, авторами [60, 61] были изучены аквакомплексы щелочных и щелочноземельных металлов состава $M_2[B_{10}H_{10}]$ nH₂O. Исследования термических свойств полученных комплексов показали, что их ступенчатая дегидратация связана, повидимому, с существованием двух типов молекул воды, как внутри-, так и внешнесферных. Обнаружено, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2}$ во всех случаях является противоионом.

Для аквакомплекса уранила UO₂[B₁₀H₁₀]·7H₂O, синтез и физико-химические свойства которого описаны в работе [62], было сделано предположение о том, что внутреннюю сферу уранила заполняют молекулы воды, полиэдрические анионы $[B_{10}H_{10}]^{2}$ - не взаимодействуют с уранилом и находятся во внешней сфере, связь между ними и комплексным катионом носит ионный характер.

22

Наибольшее количество комплексных соединений, в которых бороводородный анион выступает в качестве внешнесферного лиганда, получено и изучено для додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона и ряда его производных, о которых будет сказано ниже. В работах [63–68] описан синтез, физико-химические свойства и строение аквакомплексов щелочных и щелочноземельных металлов с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2^{-}}$. Установлено, что катионы щелочных и щелочноземельных металлов гидратируются большим количеством молекул воды, образуя аквакомплексы.

Как установлено авторами [65], кристаллическая решетка додекагидро-*клозо*додекабората натрия тетрагидрата (рис. 9а) построена из тетраэдров [Na(H₂O)₄]⁺ и октаэдров [Na(H₂O)₄[B₁₂H₁₂]₂]³⁻, сочлененных по ребру двумя общими молекулами воды. Два аниона входят в октаэдр в *цис*-положении и выступают в роли ацидолигандов.

Для лития было охарактеризовано комплексное соединение $[Li_2(H_2O)_5][B_{12}H_{12}]$ [66]. В аквакомплексе Ca $[B_{12}H_{12}]\cdot 8H_2O$ (рис. 96) [67] катионы представляют собой искаженную пентагональную пирамиду, в состав которой входит семь молекул воды. Восьмая молекула воды не входит во внутреннюю координационную сферу кальция, а связывает $[Ca(H_2O)_7]^+$ в бесконечные зигзагообразные цепи посредством водородных связей. Октаэдрическое строение имеет катион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ в соединении $[Al(H_2O)_6]_2[B_{12}H_{12}]_3$ [69].



Рис. 9. Кристаллическая структура $Na_2B_{12}H_{12}$ ·4 H_2O (а) и $[Ca(H_2O)_7]B_{12}H_{12}$ · H_2O (б).

Для аквакомплекса $Sr[B_{12}H_{12}]$ ·7H₂O [70] методом РСА (рис. 10а) установлено, что в состав комплексного катиона входят шесть молекул воды, образующих искаженный октаэдр вокруг центрального атома металла, при этом седьмая молекула воды располагается в центре треугольной грани октаэдра. Треугольная грань борного остова, расположенная вблизи седьмой молекулы воды комплексного катиона, имеет самые короткие расстояния B-B, а противоположная ей грань – самые длинные, что объясняется авторами неравноценностью окружения аниона.



Рис. 10 Кристаллическая структура SrB₁₂H₁₂·7H₂O (а); BaB₁₂H₁₂·6H₂O (б).

Авторы [71] предполагают, что в комплексе $Ba[B_{12}H_{12}] \cdot 6H_2O$ реализуется промежуточное состояние аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ между противоионом, располагающимся во внешней сфере комплекса, и координированным к атому металла лигандом (рис. 106). Строение соли удобно рассматривать как состоящую из анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и катионов $[Ba(H_2O)_6]^+$. Геометрия борного остова аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в соединении несколько искажена. Все шесть молекул воды, приходящихся на одну формульную единицу исследуемого соединения, входят во внутреннюю сферу металла и образуют форму ванны. Эта гидратная оболочка закрывает только часть иона бария, а с другой стороны барий приближен к икосаэдрическому аниону $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Расстояние барий-борный остов слишком велико (3.5 Å), чтобы говорить о возможном взаимодействии металл - борный остов.

В более поздних работах теми же авторами проведено детальное исследование строения аквакомплексов лития, магния и кадмия с *клозо*-додекаборатным анионом состава $Li_2(H_2O)_7[B_{12}H_{12}]$ [72], $Cd(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ [73] и $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ ·6H₂O [74]. Методом РСА было установлено, что комплекс $Li_2[B_{12}H_{12}]$ ·7H₂O [72] образован катионами $[Li_2(H_2O)_7]^{2+}$, которые состоят из двух изолированных тетраэдров $Li(H_2O)_4^+$, соединенных в димер общей молекулой воды (рис. 11а).

24



Рис. 11. Строение соединений $Li_2(H_2O)_7[B_{12}H_{12}]$ (а), $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}] \cdot 6H_2O$ (б) и $Cd(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ (в).

В соединении $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]\cdot 6H_2O$ [74] (рис. 116) расстояния В-В и В-Н находятся в интервалах 1.78–1.80 Å и 1.09 Å соответственно. По словам авторов, прямая координация атомов водорода кластеров $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с атомами металла Mg^{2+} незначительна. В соединении $Cd(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ [73] (рис. 11в), расстояния В-В и В-Н в кристалле находятся в интервалах 1.77–1.79 Å и 1.03–1.16 Å. Атомы водорода кластеров $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не имеют прямой координации с атомами металла Cd^{2+} . Во всех трех структурах комплексов лития, магния, кадмия отмечается образование водородных связей В-Н...Н-О, стабилизирующих кристаллическую решетку.

Кроме того, теми же авторами описано строение аквакомплекса Ni(H₂O)₆[B₁₂H₁₂]·6H₂O [75] (рис. 12), полученного нейтрализацией кислоты (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] гидроксидом никеля(II). Установлено, что *клозо*-додекаборатный анион находится во внешней сфере, при этом в комплексе наблюдаются специфические взаимодействия В-Н...Н-О между *клозо*-додекаборатным анионом и OH-группами координированных и сольватных молекул воды.



Рис. 12. Строение [Ni(H₂O)₆][B₁₂H₁₂]·6H₂O: вид ячейки кристалла (а) и система вторичных взаимодействий В-Н...Н-О вокруг катиона [Ni(H₂O)₆]²⁺ (б).

Описан синтез и строение аквакомплексов железа(II) $Fe(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ и свинца(II) $Pb(H_2O)_3[B_{12}H_{12}]\cdot 3H_2O$ [76]. Методом РСА установлено, что в $Fe(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ (рис. 13) присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома железа с шестью разупорядоченными и неразупорядоченными атомами кислорода молекул воды. Каждый гидратированный атом железа находится в кубическом окружении, образованном восемью анионами $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$, при этом вся структура стабилизируется за счет образования специфических взаимодействий В-Н...Н-О между ВН-группами кластерного аниона и молекулами воды аквакатиона.



Рис. 13. Взаимодействия В-Н...Н-О в структуре Fe(H₂O)₆[B₁₂H₁₂].

В структуре аналогичного аквакомплекса Pb(H₂O)₃[B₁₂H₁₂]·3H₂O [76] (рис. 14) каждый катион Pb²⁺ координирует только три атома кислорода молекул воды (угол O-Pb-O равен 74–77°). Связи Pb-O находятся в пределах 2.47–2.49 Å и их значения близки связям Pb-O в таких соединениях как Pb(OH)Br (2.39–2.48 Å). Катион Pb²⁺ также связан с тремя близлежащими анионами [B₁₂H₁₂]²⁻ через атом водорода каждого борного остова, расстояния Pb-H равны 2.50–2.68 Å. Таким образом, у катиона Pb²⁺ координационное число равно 6 и образовано тремя атомами кислорода молекул воды и тремя атомами водорода от BH-групп икосаэдра. В свою очередь, расстояния от катиона Pb²⁺ до других атомов водорода анионов [B₁₂H₁₂]²⁻ длиннее, находятся в интервале 2.95-3.35 Å и, как полагают авторы [76], образуют вторую координационную сферу.



Рис. 14. Вид структуры Pb(H₂O)₃[B₁₂H₁₂]·3H₂O вдоль оси [001].

Методом РСА охарактеризованы смешанно-катионные *клозо*-додекабораты с катионом оксония $[M(H_2O)_6](H_3O)_2[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), полученные при взаимодействии карбонатов или гидроксидов металлов M(II) с кислотой $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ [76]. Строение элементарной ячейки представлено на рис. 15. Соединения изоструктурны, построены из катионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$, молекулы воды образуют правильный октаэдр вокруг атомов металла. В структурах наблюдаются сильные взаимодействия O-H...Н между атомами Н молекул воды в координационном полиэдре металла и внешнесферными молекулами воды. Между анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и металлом-комплексообразователем взаимодействия B-H...H-O между атомами водорода BH-групп полиэдра и H_3O^+ катионами и свободными молекулами воды.



Рис. 15. Строение [M(H₂O)₆](H₃O)₂[B₁₂H₁₂]₂·6H₂O (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd): а) вид ячейки кристалла; б) система В-Н...Н-О связей в структурах.

Авторы [62, 77–79] синтезировали комплексы четырехвалентного урана и уранила с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Аквакомплексы уранила содержат по одиннадцать молекул воды. Исследование их физико-химических свойств указывает на ионный характер связи комплексного аквакатиона и полиэдрического аниона, что подтверждается данными РСА для UO₂[B₁₂H₁₂]·11H₂O (рис. 16) [62]. В структуре уранил окружен пятью атомами кислорода молекул воды, а основными структурными единицами являются катион [UO₂(H₂O)₅]⁺, анион [B₁₂H₁₂]²⁻ и некоординированные молекулы воды. Предполагается, что большой разброс в значениях длин связей и валентных углов как в координационном полиэдре урана, так и в икосаэдре [B₁₂H₁₂]²⁻ свидетельствует о разветвленной системе водородных связей, присутствующих в данном соединении.



Рис. 16. Кристаллическая структура $UO_2B_{12}H_{12}$ ·11 H_2O

В [80] сообщается о синтезе ряда аквакомплексов редкоземельных металлов общей формулы: $M_2([B_{12}H_{12}])_3 \cdot nH_2O$, где M = Er, Tm, Yb, Lu (n = 15); Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho (n = 18); La, Ce (n = 20); Pr (n = 21). Авторы приходят к мнению, что непосредственное взаимодействие редкоземельный металл–анион $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$ отсутствует, и связь носит преимущественно ионный характер. Данные о составе координационной сферы катиона не приводятся.

Кроме того, описан также синтез и строение методом РСА еще целого ряда аквакомплексов: $Bi(H_2O)_2(OH)[B_{12}H_{12}]$, $[M(H_2O)_6]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 15 H_2O$ (M = Cr^{3+} , In^{3+}), $[Cr(H_2O)_6](H_5O_2)[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$, $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 15 H_2O$, $[La(H_2O)_9]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 7H_2O$, и $[M(H_2O)_9]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 15H_2O$ (M = Pr^{3+} , Ho^{3+}) [76], а также аквакомплексы $[Cu(H_2O)_{5.5}][B_{12}H_{12}] \cdot 2.5H_2O$ и $[Zn(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 6H_2O$ [81], в которых окружение металлов образовано молекулами воды, при этом *клозо*-додекаборатные анионы участвуют в специфических взаимодействиях B-H...H-O.

В работе [82] рассмотрены синтез и характеристика солей таллия(I) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Сравнительный анализ ИК-спектров и физико-химических свойств двух соединений позволил авторам высказать предположение о различном характере связывания в $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ и $Tl_2[B_{12}H_{12}]$. По мнению авторов, в безводной соли $Tl_2[B_{12}H_{12}]$, связь между атомом Tl(I) и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ носит практически ионный характер. В соединении $Tl_2[B_{10}H_{10}]$, в связи Tl(I) - анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ присутствует значительная доля ковалентной составляющей. Авторы делают вывод, что атом Tl(I) связан с вершинными атомами бора в анионе, однако вопрос об участии атомов водорода во взаимодействии не обсуждается. Строение комплексов подробнее описано в разделе, посвященном комплексам $[M_2[B_{12}H_{12}]$.

Комплексные клозо-додекаборато-галогениды $M_2[B_{12}H_{12}]$ ·МХ (двойные соли). Отдельной группой можно выделить ряд двойных солей с катионами щелочных металлов состава $Cat_2[B_{12}H_{12}]$ ·CatX (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, BH₄⁻, CN⁻, NO₃⁻). Так, в работах [68, 82–86] исследовано образование комплексов для растворимых в воде *клозо*-додекаборатов щелочных металлов и таллия состава $M_2[B_{12}H_{12}]$ ·МХ, где X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, BH₄⁻, CN⁻, NO₃⁻. В случае солей цезия, для X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ осаждение двойных солей не зависит от концентрации и соотношения между исходными компонентами. Двойные соли калия $K_2[B_{12}H_{12}]$ ·КХ осаждаются при двукратном избытке КХ. Эти соединения можно рассматривать как комплексные соли состава [$M_3[B_{12}H_{12}]$ Х].

В работе [87] описано строение $K_2[B_{12}H_{12}]$ ·КВг (рис. 17а). В структуре атомы брома располагаются в вершинах ромбоэдрической ячейки, атомы калия – в серединах ребер ячейки, а в центре находится икосаэдрический анион $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$. Четыре атома Br⁻

располагаются вокруг калия в виде квадрата, а два достраивают координационный полиэдр металла до октаэдра. В свою очередь, атомы калия образуют вокруг брома полиэдр в виде почти правильного октаэдра. Анион $[B_{12}H_{12}]^{2}$ имеет форму искаженного икосаэдра, причем по характеру искажения борного остова видно, что основное воздействие на анион оказывают ионы металла, образующие вокруг него почти правильный кубооктаэдр. Кристаллическая структура $K_2[B_{12}H_{12}]$ ·КВг имеет определенное сходство со структурой перовскита.



Рис. 17. Строение двойных солей $K_2[B_{12}H_{12}]$ ·КВг (а) и МІ·М₂[B₁₂H₁₂] (б).

В [88] описан ряд иодидных аддуктов МІ·М₂[B₁₂H₁₂] (M = K, Rb, Cs), полученных при взаимодействии водного раствора $M_2[B_{12}H_{12}]$ с иодидом соответствующего металла. После осаждения и перекристаллизации из водного раствора были получены соответствующие монокристаллы, охарактеризованные методом РСА при комнатной температуре. Образующиеся соединения МІ·M₂[B₁₂H₁₂] изоструктурны (рис. 176).

Комплексы с нейтральными органическими лигандами. В литературе достаточно подробно исследованы комплексные соединения переходных металлов, в основном двухвалентных кобальта и никеля, а также платины и палладия, содержащие в качестве противоионов дека- и додека-*клозо*-бороводородные анионы. В качестве лигандов выступают кислород- и азотсодержащие органические молекулы, такие как бипиридил, фенантролин, этилендиамин, бензоилгидразин, нитробензоилгидразин и другие.

В работах [89-91] исследованы комплексные соединения Co(II) и Ni(II) с нейтральными азотсодержащими лигандами состава: $[ML_3]B_nH_n\cdot xH_2O$ (M = Co, Ni; L = Bipy, Phen; n = 10, 12; x = 1-2). Установлено, что к*лозо*-бороводородные анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не входят во внутреннюю сферу комплексов, а являются противоионами. Молекулы бипиридила и фенантролина выступают типичными бидентатными лигандами и присоединяются к центральному атому металла через два атома азота, образуя *трис*хелатное октаэдрическое окружение. В комплексах состава $[ML_3][B_nH_n]$ (M = Co, Ni; L = Bipy, Phen; n = 10, 12) [89, 90] нейтральные лиганды образуют характерные для 3dметаллов координационные сферы – октаэдры, а полиэдрические анионы $[B_nH_n]^{2-}$ располагаются во внешней сфере комплексов. Методом РСА соединения не изучены.

Синтезированы и исследованы некоторые физико-химические свойства катионных комплексов двухвалентных кобальта и никеля с лигандами бензоилгидразин *Bh* и *мета*-нитробензоилгидразин *m*-N*Bh*, содержащими два различных донорных атома: атом кислорода и атом азота. В качестве противоионов комплексы содержат анионы [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₂H₁₂]²⁻[92, 93]. Указанные лиганды выступают в основном как бидентатные хелатообразующие лиганды, однако, в зависимости от условий они могут являться и монодентатными, координирующимися либо только через атом кислорода, либо через атом азота, как, например, в соединениях платины [94]. В бензоил- и метанитробензоилгидразиновых комплексах бороводородный анион не связан непосредственно с центральным атомом металла, однако отмечается интересный факт зависимости состава координационной сферы атомов Co(II) и Ni(II) от внешнесферного аниона. Так, в комплексах с анионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ внутрисферные молекулы бензоилгидразина являются бидентатными лигандами (рис. 18), координирующимися с образованием пятичленных металлошиклов.



Рис. 18. Окружение атома кобальта в структуре $[Co(Bh)_3]B_{12}H_{12} \cdot 3C_2H_5OH.$

Замена двухзарядных анионов B₁₀H₁₀²⁻ и [B₁₂H₁₂]²⁻ на их однозарядные изоструктурные аналоги, монокарбораны B₉H₉CH⁻ и B₁₁H₁₁CH⁻, приводит к существенному изменению состава координационной сферы: в этом случае молекулы

бензоилгидразина выступают в роли монодентатных лигандов, координирующихся к металлу только через атом кислорода. Влияние полиэдрических анионов $B_n H_n^{2-}$, n = 10, 12 на состав координационной сферы наблюдается также в случае этилендиаминовых комплексов Co(II) и Ni(II) [95]. Описан синтез и предполагаемое строение комплексов [Ni(CH₃CN)₆]B₁₀H₁₀ [96], [CoPhen₃][B₁₂H₁₂]·H₂O, [Coen₃][B₁₂H₁₂]·2H₂O и [Nien₃][B₁₂H₁₂]·2H₂O [91], в которых комплексный *mpuc*-хелатный катион имеет форму октаэдра, а анион [B₁₂H₁₂]²⁻ расположен во внешней координационной сфере.

Методом РСА установлена структура комплексного биядерного соединения кадмия(II) с нейтральными лигандами 1,2-диаминобензолом (ДАБ) и диметилформамидом (ДМФА) состава $[Cd_2(Ph(NH_2)_2)_5(ДМФА)_4][B_{10}H_{10}]_2$ [97]. Обнаружено (рис. 19), что искаженное октаэдрическое окружение атома Cd образуют четыре атома азота трех молекул ДАБ и два атома кислорода молекул ДМФА. Три независимые молекулы ДАБ выполняют разные функции. Одна молекула хелатирует атом Cd, другая связана с ним монодентатно, третья служит мостиком между двумя атомами Cd и формирует димер. *Клозо*-декаборатный анион находится во внешней сфере, при этом аминогруппы молекул ДАБ участвуют в специфических взаимодействиях N-H...B, N-H...H-B с кластерным анионом бора, а также в водородных связях N-H...O, N-H...N.



Рис. 19. Структура $[Cd_2(Ph(NH_2)_2)_5(ДМФА)_4][B_{10}H_{10}]_2$: (а) строение катиона $[Cd_2(Ph(NH_2)_2)_5(ДМФА)_4]^{4+}$, (б) окружение аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Лиганд-лигандные взаимодействия между аммиаком и *клозо*-гексаборатным анионом наблюдаются в аминокомплексе $[Li(NH_3)_4]_2B_6H_6 \cdot 2 NH_3$ [98]. Комплекс был получен при взаимодействии (Bu₄N)[B₆H₇] с литием в жидком аммиаке. Анализ электронной плотности выявил многоцентровые взаимодействия с участием атомов водорода аммония и борного кластера (рис. 20).



Рис. 20. Взаимодействия N-H...H-B в комплексе [Li(NH₃)₄]₂[B₆H₆] · 2 NH₃.

Получено большое число комплексов урана с кластерными анионами бора. Так, в работах [62, 77, 78, 99, 100] описан синтез комплексных солей четырехвалентного урана и уранила с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) с карбамидом и диметилсульфоксидом. В работе [99] описан синтез и строение U[B₁₂H₁₂]₂·10CO(NH₂)₂, в котором *клозо*-додекаборатные анионы являются внешнесферными, однако в комплексе с анионом $[B_{12}H_{12}]^2$ существует два типа молекул карбамида, внутри- и внешнесферные. Аналогично построены комплексы UO₂[B₁₀H₁₀]·8CO(NH₂)₂, UO₂[B₁₀H₁₀]·7CO(NH₂)₂, UO₂[B₁₀H₁₀]·6CO(NH₂)₂, описанные в работе [77].

Согласно данным РСА для комплекса $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 7CO(NH_2)_2$, строению комплексного катиона отвечает пентагональная бипирамида $[UO_2(CO(NH_2)_2)_5]$ (рис. 21а) [78]. По мнению авторов, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не вступает в непосредственное взаимодействие с комплексным катионом, поскольку длины связей В-В в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ соизмеримы с соответствующими расстояниями в его солях ионного типа.



Рис. 21. Кристаллическая структура $UO_2[B_{10}H_{10}]$ -7CO(NH₂)₂ (а) и { $UO_2[CO(N(CH_3)_2)_2]_4$ } $B_{12}H_{12}$ (б).

Пентакоординация уранила отмечается в соединении UO₂[B₁₂H₁₂]·6DMSO [100]. Ионный характер связи катиона с кластерным анионом бора констатируется авторами и для комплексов UO₂[B₁₂H₁₂]·nCO(NH₂)₂ (n = 3, 5-8).

Влияние внешнесферного *клозо*-додекаборатного аниона на формирование внутренней координационной сферы уранила было рассмотрено в работах [101, 102]. Авторами были синтезированы и охарактеризованы комплексы уранила с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и производными мочевины $UO_2[B_{12}H_{12}] \cdot 5[CON_2H_3CH_3]_5$, $\{UO_2[CO(NHCH)_2]_5\}[B_{12}H_{12}]$, $\{UO_2[CO(N(CH_3)_2)_2]_4\}[B_{12}H_{12}]$. Отмечен довольно редкий случай формирования внутренней координационной сферы уранила четырьми и пятью кислородсодержащими лигандами (рис. 216).

Для Pd(II) и Pt(II) в присутствии анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ синтезированы катионные комплексы двух типов $[M_2L_4Cl_2]B_nH_n$ и $[ML_3Cl]_2B_nH_n$, где L = *Ph*₃P, n = 10, 12 [103, 104]. *Клозо*-боратные анионы $B_nH_n^{2-}$ в комплексах обоих типов являются внешнесферными, при этом для Pd(II) характерно количественное образование биядерных комплексов первого типа, а для Pt(II) - только моноядерных второго типа.

I.4.2. Комплексы с замещенными производными кластерных анионов бора $[B_n H_{n-m} X_m]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12; m = 1 \div n$)

Замещенные производные также способны выступать в качестве внешнесферных лигандов, образуя координационные соединения с переходными и непереходными металлами, часто аналогичные по строению комплексам с незамещенными кластерными анионами бора. Подавляющее большинство комплексных соединений с замещенными производными кластерных анионов бора, выступающих в роли внешнесферных лигандов, представлено комплексами с галогензамещенными производными ввиду хорошей изученности процессов галогенирования кластерных анионов бора.

Аквакомплексы. Так, в работах [62, 99] описаны аквакомплексы уранила с полностью хлорированными замещенными производными *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов UO₂[B₁₀Cl₁₀]·6H₂O, U[B₁₂Cl₁₂]₂·8CO(NH₂)₂ и указано, что внутреннюю сферу уранила заполняют молекулы воды, а анионы $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$, так же как и $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ в аналогичных аквакомплексах уранила, образуют внешнюю сферу и не взаимодействуют с уранильной группой. Авторами [100] описан синтез комплекса UO₂[B₁₀Cl₁₀]·6DMSO и установлено, что координационную сферу уранила заполняют пять нейтральных молекул диметилсульфоксида, полиэдрический анион расположен во внешней сфере, а строение комплекса аналогично описанным выше. Ионный характер

связи катиона с кластерным анионом бора констатируется авторами также для комплекса UO₂B₁₂Cl₁₂·5CO(NH₂)₂ [77, 78].

Комплексы с нейтральными органическими лигандами. В работах [87-89] описаны комплексные соединения Pd(II) и Pt(II) с галогензамещенными анионами $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X = Cl, Br) и нейтральными органическими лигандами состава [ML₂]B_nX_n, [M₂L₄Cl₂]B_nX_n, [ML₃Cl]₂B_nX_n, где L - 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил или трифенилфосфин. Спектроскопические характеристики этих комплексов указывают на обычную плоскостную координацию лигандов к центральному атому через атом азота или фосфора и наличие внешнесферных анионов $B_nX_n^{2-}$. В этих комплексах замещенные производные, как и сами *клозо*-боратные анионы в вышеописанных соединениях, находятся во внешней сфере.

В работе [103, 104] рассмотрены π -аллильные комплексы палладия с полиэдрическими анионами $[B_nX_n]^{2-}$ (n = 10, 12; X = Cl, Br) состава [(η^3 -C₃H₅)Pd(CH₃CN)₂]₂[B₁₀Br₁₀]·C₆H₆ (рис. 22) и [(η^3 -C₃H₅)Pd(C₆H₅CN)₂]₂[B₁₀Br₁₀]. Отмечено, что присутствие анионов $[B_nX_n]^{2-}$ позволяет получить координационную сферу, в состав которой наряду с аллильной группой входят и нитрильные лиганды. Структура кристалла образована комплексными катионами [(η^3 -C₂H₅)Pd(CH₃CN)₂]⁺, анионами $[B_{10}Br_{10}]^{2-}$ и молекулами C₆H₆ в отношении 2:1:1, расположенными в пределах Ван-дер-Ваальсовых расстояний.



Рис. 22. Кристаллическая структура $[(\eta - C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]_2[B_{10}Br_{10}] \cdot C_6H_6$

При изучении взаимодействия *клозо*-додекаборатного аниона с галогеноводородами в дихлорэтане было обнаружено, что независимо от используемого галогеноводорода (HCl, HBr, HI) во всех случаях основным является процесс хлорирования с образованием моно- и дизамещенных продуктов [105]. Методом РСА установлено строение монокристалла комплексного соединения

Ni(Bipy)₃(B₁₂H_{10.668}Cl_{1.332})×3CH₃CN×0.464H₂O. Обнаружено, что структура соединения построена из комплексных катионов $[Ni(Bipy)_3]^{2+}$, хлорзамещенных полиэдрических анионов $[B_{12}H_{12-n}Cl_n]^{2-}$, кристаллизационных молекул ацетонитрила и воды. Атомы хлора частично замещают позиции атомов H при атомах B(1) и B(2). Суммарная заселенность позиций Cl равна 0.444, что соответствует присутствию в кристалле моно- (рис. 23, *a*) и дизамещенного анионов в соотношении 2:1. В дизамещенном анионе возможна изомерия. Атомы Cl могут быть присоединены к соседним (связанным общим ребром) (рис. 23, *б*) или к удаленным (не связанным ребром) атомам B (рис. 23, *в*).



Рис. 23. Структуры анионов, присутствующих в монокристалле Ni(Bipy)₃(B₁₂H_{10.668}Cl_{1.332})×3CH₃CN×0.464H₂O: а) монохлорзамещенный; б) *орто*дихлорзамещенный, в) *мета*-дихлорзамещенный анионы.

Анализируя строение комплексных соединений с кластерными анионами бора и их замещенными производными следует отметить, что кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2^-}$ (n = 6, 10, 12), образующие внешнюю сферу металла-комплексообразователя, способны участвовать в специфических многоцентровых взаимодействиях В-Н...Н-Э (Э = O, N) между ВН-группами полиэдров и органическими катионами или нейтральными молекулами органических лигандов, входящих в состав комплекса. Подобные взаимодействия были описаны выше для солей кластерных анионов бора.

I.5. Комплексы металлов с внутрисферными кластерными анионами бора [B_nH_n]²⁻ и их производными

I.5.1. Комплексы с внутрисферными анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 6, 10, 12)

Как уже отмечалось выше, *клозо*-бороводородные анионы, будучи электронодефицитными соединениями, долгое время считались неспособными выступать в качестве внутрисферных лигандов. Проведенные экспериментальные исследования и анализ строения образующихся комплексов показывают, что этот класс лигандов следует полноправно считать лигандами в координационной химии, конкурентоспособными в ряду других органических лигандов (относящихся к мягким основаниям по Пирсону).
Этот класс соединений способен образовывать комплексы с различными типами связывания металла с кластером бора (3ц2э МНВ, 3ц2э М-Н-В, М-В(Н)), в которые могут быть вовлечены вершины, ребра или грани полиэдров.

В данном разделе представлены комплексные соединения двух типов: полимерные комплексы и моно- и биядерные комплексы металлов. Полимерные комплексы получены для меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом, серебра(I) с *клозо*-декаи *клозо*-додекаборатными анионами. Молекулярные комплексы (моноядерные, биядерные) представлены более широко: к ним относятся комплексы металлов IБ-, IIБ-, VIIIБ-групп, свинца(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12), однако образуются они только в присутствии других органических лигандов (Bipy, Ph₃P, Phen и др).

Особенностью строения комплексов данного типа является формирование внутренней координационной сферы металла *клозо*-бороводородными анионами с сохранением исходной структуры аниона, которая не претерпевает каких-либо заметных деформаций в борном остове ввиду его высокой устойчивости, и образованием устойчивой связи между катионами металла и полиэдрическими анионами $[B_nH_n]^{2^-}$. При этом необходимо еще раз подчеркнуть, что в подавляющем большинстве комплексных соединений самой распространенной связью между бороводородным кластером и атомом металла-комплексообразователя является 3ц2э связь МНВ, схематическое изображение которой представлено на рис. 24.



Рис. 24. Трехцентровая двухэлектронная связь МНВ: а) схема образования; б) окружение металла в комплексах [M₂L₄[B₁₀H₁₀]].

Образование 3ц2э связи МНВ однозначно идентифицируется по данным ИКспектроскопии. Как было отмечено выше, в ИК-спектрах комплексов с *клозо*бороводородными анионами наблюдается появление новой полосы в интервале 2400–2100 см⁻¹ (в спектрах исходных солей Cat₂[B₁₀H₁₀] каких-либо полос поглощения в указанном интервале не наблюдается). Наличие дополнительной полосы в указанной области обусловлено понижением частоты валентных колебаний ВН-групп анионов [B_nH_n]²⁻ в результате образования 3ц2э-связей, причем ее положение зависит от природы центрального атома металла и повышается в ряду Cu(I) < Ag(I) < Pb(II) < Au(I). Такое повышение частоты колебаний v(BH)_{MHB} согласуется с увеличением расстояния M-B(H) и M-H(B) вследствие увеличения ионных радиусов металлов в данном ряду.

Комплексы с анионом $[\mathbf{B}_{6}\mathbf{H}_{6}]^{2}$. Для *клозо*-гексаборатного аниона $[\mathbf{B}_{6}\mathbf{H}_{6}]^{2}$ в литературе описаны комплексные соединения, где в качестве металла-комплексообразователя выступают металлы ІБ-группы, ртуть(I), кадмий(II), свинец(II).

Комплексы меди(I) с *клозо*-гексаборатным анионом и трифенилфосфином в качестве лигандов состава [Cu₂(*Ph*₃P)₂[B₆H₆]] и [Cu₂(*Ph*₃P)₄[B₆H₆]]·2CH₃CN получали при взаимодействии (Bu₄N)₂[B₆H₆] с [Cu(*Ph*₃P)₃Cl] в смеси CH₃CN/C₆H₆ [106] и (Bu₄N)₂[B₆H₆] с Cu(CH₃COO)₂·H₂O и трифенилфосфином в ацетоне [107], соответственно. Проведенный рентгеноструктурный анализ комплекса [Cu₂(*Ph*₃P)₂[B₆H₆])] (рис. 25) позволил авторам [106] предполагать, что каждый атом меди(I) связан с одной молекулой *Ph*₃P и гранью октаэдра по η^3 -типу за счет четырехцентровых двухэлектронных связей, при этом связь Cu–H значительно короче связи Cu–B: Cu–H_a 2.08(7), Cu–H_e 1.86(6) и Cu–B 2.30(2) Å.



Рис. 25. Структура комплексов $[M_2(Ph_3P)_2B_6H_6)], M = Cu(I), Au(I).$

В соединении [Cu₂(*Ph*₃P)₄B₆H₆]·2CH₃CN (рис. 26) [107] наблюдаются сильные взаимодействия между атомами Cu(1) и B(1). Можно считать, что атом меди связан с атомами бора трехцентровой двухэлектронной связью, при этом расстояние от атома меди до ребра B(1)-B(2) составляет 2.076 Å. Вокруг атома меди образуется координационная сфера в виде плоского треугольника, при этом атом меди находится в 0.100 Å вне плоскости, образованной P(1), P(2) и ребром B(1)-B(2). Возникающая асимметрия между атомом меди и двумя крайними атомами водорода может быть обусловлена слабым взаимодействием между атомом Cu(1) и терминальным атомом водорода H(1B), что находит подтверждение в ИК-спектрах в виде появления характерной полосы колебания BH связей группы Cu–H–B при 2302 см⁻¹. Длина связи Cu(1)–H(2B) соответствует 2.41 Å, и, как полагают авторы, может считаться разорванной. Расстояния В–В в комплексе [Cu₂(*Ph*₃P)₄B₆H₆] составляют 1.770(7)-1.703(8) Å. Расстояние от атома меди до грани ВВВ полиэдра составляет 1.92 Å.

Аналогичный комплекс серебра(I) $[Ag_2(\mu-bis-\eta^3-B_6H_6)(Ph_3P)_2]$ описан в [106]. Соединение оказалось неустойчивым на воздухе, и из реакционной смеси авторами были выделены кристаллы другого соединения, комплекса серебра(I) с *нидо*-бораном $[(Ph_3P)_2B_6H_{10}]\cdot CH_2Cl_2$.





Описан синтез и строение комплексного соединения золота(I) с клозогексаборатным анионом состава $[Au_2(\mu-bis-\eta^3-B_6H_6)(Ph_3P)_2]$ (рис. 25) [106]. Комплекс, в зависимости от используемого растворителя, кристаллизовался в различных полиморфных модификаций (кубическая А и орторомбическая В). В обеих полиморфных модификациях атомы золота находятся в сильно искаженном тетраэдрическом окружении: каждый атом золота связан с тремя атомами бора треугольной грани аниона $[B_6H_6]^{2-}$ и атомом фосфора трифенилфосфина. Соединение представляет собой биядерный комплекс и содержит клозо-гексаборатный анион в качестве связывающего лиганда, координированного к центральным атомам золота(I) противоположными В₃ гранями. Длина связи Au-B(1) и Au-B(2) равна 2.397(3) и 2.333(4) Å, соответственно, Au-H(B) -2.646(10). Расстояние атома Au(I) до плоскости В₃ составляет 2.10 Å.

В литературе описан анионный комплекс ртути(II) $Ph_4P[Hg(\eta^3-B_6H_6)Ph]$, который получен при взаимодействии протонированного аниона $B_6H_7^-$ с $PhHg(CH_3COO)$ в дихлорметане [108]. В спектре ¹¹В ЯМР наблюдается появление пика при -9.9 м.д., который смещен в сторону слабого поля по сравнению с исходной солью $B_6H_7^-$, в спектре ¹⁹⁹Hg ЯМР наблюдается синглет при -74.5 м.д. В ИК- и КР-спектрах наблюдаются характеристические полосы, соответствующие колебаниям связей В-Н, при 2479 см⁻¹. Согласно данным РСА, *клозо*-гексаборатный анион координируется к атому ртути гранью

39

ВВВ, расстояние Hg-В находятся в пределах 2.417(14)-2.427(12) Å, расстояние от атома ртути до грани ВВВ полиэдра составляет 2.17 Å (рис. 27а).



Рис. 27. Строение $Ph_4P[Hg(\eta^3-B_6H_6)Ph]$ (а) и $(Bu_4N)_2[Cd(\eta^3-B_6H_6)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ (б).

Авторами [109] описывается синтез и структура комплекса $(Bu_4N)_2[Cd(\eta^3 - B_6H_6)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$, синтезированного при взаимодействии $(Bu_4N)_2B_6H_6$ с $[Cd(Ph_3P)_2Cl_2]$. Атом Cd(II) координирует два *клозо*-гексаборатных аниона 3ц2э связями CdHB, образуя комплекс сэндвичевого типа (рис. 276). Расстояние Cd-B 2.39–2.45 Å.

В работе [110] описаны координационные соединения Pb(II) с анионом $[B_6H_6]^{2-}$ состава [(PbOH)₂[B₆H₆]] и {[Pb(Bipy)[B₆H₆]]}_n. Комплексы получали при взаимодействии водных растворов нитрата свинца и гексабората цезия, последний – в присутствии 2,2⁻-Віру в CH₃CN. В комплексе [Pb(Bipy)B₆H₆] (рис. 28) окружение каждого иона свинца образуют молекула Віру, выступающая в роли бидентатного хелатного лиганда, и три кристаллографически эквивалентных иона $B_6H_6^{2-}$. При этом один октаэдр координируется гранью B(1)-B(6)-B(3) с образованием укороченных связей Pb-B 2.79(1) - 2.93(1) Å, два других – ребрами B(3)а-B(4)а и B(3)b-B(6)b. Расстояния Pb-B, в случае взаимодействия по грани, значительно короче соответствующих взаимодействий по ребру Pb-B(4a) 3.17(1) и Pb-B(3a) 3.39(1) Å. О строении комплекса [(PbOH)₂B₆H₆] авторы судят на основании сравнительного анализа ИК-спектров комплексов [Pb(Bipy)B₆H₆], [(PbOH)₂B₆H₆] и Cs₂[B₆H₆].



Рис. 28. Фрагмент кристаллической структуры $\{[PbBipyB_6H_6]\}_n$: а) окружение иона Pb(II); 6) окружение аниона $[B_6H_6]^{2-}$.

Комплексы $[M_2[B_{10}H_{10}]]$ $Cat[M[B_{10}H_{10}]].$ Строение И комплексов с внутрисферным клозо-декаборатным анионом впервые было исследовано на примере полимерного комплекса [Cu₂[B₁₀H₁₀]]_n еще в 1962 г [111]. Методом РСА (рис. 29) установлено, что в кристалле атомы меди расположены вблизи центров противоположных граней полиэдра так, что один анион-лиганд окружен четырьмя атомами меди(I). В дальнейшем авторами [112] было уточнено строение комплекса. Отталкиваясь от предположений, описанных в [111], что связь металл-лиганд может осуществляться как за счет sp-гибридизации валентных электронов атома меди с образованием трехцентровой связи с гранью полиэдра, так и за счет тетрагональной гибридизации валентных электронов атома Cu(I), взаимодействующих с четырьмя ближайшими атомами бора (по одному от каждого аниона [B₁₀H₁₀]²⁻) [111], авторы добавляют [112], что связь может осуществляется по третьему пути – через взаимодействие концевых атомов водорода в полиэдрическом анионе с sp-гибридизованными электронными оболочками атомов меди с образованием трехцентровых связей CuHB. Это предположение хорошо согласуется с данными ИК-спектров, полученными для этого соединения.

Липскомб и сотрудники [111, 112], опираясь на данные РСА и ИК-спектроскопии, пришли к выводу, что в этих случаях имеет место также и трехцентровое взаимодействие В–Си–В. Такая модель объясняет исчезновение полос поглощения при 1015 и 1070 см⁻¹ в ИК-спектрах и появление широких полос в области 2000 – 2300 см⁻¹.



Рис. 29. Структура комплекса [$Cu_2B_{10}H_{10}$]: контакты аниона [$B_{10}H_{10}$]²⁻ (Cu(I) – ребро аниона) (а) и проекция структуры вдоль оси *a* (б).

Следует отметить, что комплекс [Cu₂[B₁₀H₁₀]]_n был первым комплексом, в котором связь металла с *клозо*-бороводородным анионом реализуется благодаря 3ц2э взаимодействиям CuHB. Синтезированные позднее комплексы металлов с кластерными анионами бора подтвердили, что именно этот способ связывания металла с борным кластером наиболее распространен в комплексных соединениях металлов с внутрисферными кластерными анионами бора.

К настоящему времени известен целый ряд полимерных анионных комплексов меди(I) и серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом состава Cat[M[B₁₀H₁₀]] (Cat = крупный органический катион или K⁺, Cs⁺), а также комплексы [M₂[B₁₀H₁₀]] (M = Cu⁺, Ag⁺). Комплексы [M₂[B₁₀H₁₀]] и Cat[M[B₁₀H₁₀]] были синтезированы в воде или ацетонитриле, при этом образование комплексных соединений наблюдается только с крупными катионами Cat (катионы ди-, три-, тетраалкиламмония, GuH⁺, *Agu*H⁺, *Ph*₄P⁺, *Ph*₄As⁺, (*NaPh*CH₂)*Ph*₃P⁺, K⁺, Cs). В водном растворе комплексы Cu(I) первоначально синтезировали по окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии хорошо растворимых в воде *клозо*-декаборатов с солями Cu(II) [113–115]. В этом случае восстановителем в реакции выступал сам анион [B₁₀H₁₀]²⁻, что приводило к его частичной деградации и, как следствие, невысокому выходу образующихся комплексов (не более 50%). В дальнейшем этот метод был модифицирован введением в систему Cu(II)/[B₁₀H₁₀]²⁻ восстановителя Na₂SO₃ (или SO₂), что позволило значительно увеличить выход комплексов [116].

Комплексы Ag(I) в водном растворе получали при взаимодействии растворимых в воде *клозо*-боратов Cat₂[B₁₀H₁₀] с водным раствором нитрата серебра [115]. В ацетонитриле комплексы Cu(I) и Ag(I) с анионом [B₁₀H₁₀]²⁻ получали при взаимодействии *клозо*-боратов Cu(I) или Ag(I) [M₂[B₁₀H₁₀]] с ониевыми *клозо*-боратами Cat₂[B₁₀H₁₀], что позволило существенно расширить ряд анионных комплексов Cat[M[B₁₀H₁₀]] и не ограничиваться *клозо*-боратами, растворимыми в воде.

Строение [Cu₂[B₁₀H₁₀] было описано выше. Аналогичный комплекс [Ag₂[B₁₀H₁₀] при синтезе в водном растворе осаждается как весовая форма [84], поэтому комплекс был перекристаллизован ИЗ диметилформамида с образованием монокристаллов [Ag₂(DMF)[B₁₀H₁₀]]_n [117]. *Клозо*-декаборатный анион, являясь полидентатным лигандом, в комплексе имеет большую координационную емкость. Восемь из десяти атомов бора участвуют в образовании трехцентровых двухэлектронных связей AgHB. Участие такого количества атомов бора в координации приводит к существенному уширению полосы валентных колебаний В-Н связей, относящихся к колебаниям связей v(BH)_{MHB}. В соединении также присутствуют четыре типа атомов серебра (рис. 30), окружение которых образуют клозо-декаборатные анионы и молекулы диметилформамида, КЧ всех атомов серебра равно 4+2.





Рис. 30. Окружение атомов серебра Ag(1) (а), Ag(4) (б), Ag(2) (в), Ag(3) (г) в структуре [Ag₂(DMF)[B₁₀H₁₀]]_n.

Исследование процессов комплексообразования Cu(I) и Ag(I) в присутствии клозо-боратов щелочных металлов Li^+ –Cs⁺ при соотношении анион-лиганд 1:1 показало, что комплексы состава Cat[MB₁₀H₁₀] удается выделить с катионами K⁺ и Cs⁺ в случае Сu(I): {K[Cu[B₁₀H₁₀]}_n [114] и {Cs[Cu[B₁₀H₁₀]]}_n [113, 118], а в случае Ag(I) – только с катионом цезия {Cs[Ag[B₁₀H₁₀]]}_n [115]. Для комплексов Cu(I) и Ag(I) состава Cat[MB₁₀H₁₀] с органическими катионами удается синтезировать соединения с крупными катионами: ди-, три-, тетраалкиламмониевым, фосфониевым, арсониевым.

Согласно проведенным рентгеноструктурным исследованиям, анионные комплексы состава Cat[Cu[B₁₀H₁₀]] построены из полимерных цепочек. Для *клозо*декаборатокупрата диэтиламмония {Me₂NH₂[Cu[B₁₀H₁₀]]}_n [118] каждый атом меди связан с кластерным анионом бора апикальными ребрами (рис. 31а), а в случае *клозо*декаборатокупрата цезия {Cs[Cu[B₁₀H₁₀]]}_n – апикальным ребром и ребром, соединяющим два экваториальных пояса (рис. 316) [118]. Атом меди с апикальными ребрами аниона образует более прочные трехцентровые двухэлектронные связи, чем с экваториальным. Следует отметить, что участие высококоординированных атомов бора, образующих экваториальные пояса аниона [B₁₀H₁₀]²⁻, является менее предпочтительным при координации к металлу и в анионных комплексах Cu(I) обнаружена впервые.



 $\{(CH_3)_2NH_2[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (6), $\{(C_2H_5)_3NH[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (B)

Аналогичная координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к атому меди(I) по апикальному ребру и ребру, соединяющему два экваториальных пояса, была установлена позднее для анионного комплекса { $(C_2H_5)_3$ NH[CuB₁₀H₁₀]}_n (рис. 31в) [116].

В аналогичных комплексах серебра $Cat[Ag[B_{10}H_{10}]]$ координация полиэдрического аниона к центральному атому реализуется следующим образом. Окружение атома металла в {Cs[Ag[B_{10}H_{10}]]}_n [115] образовано апикальными ребрами от двух полиэдров и двумя более длинными дополнительными взаимодействиями от вершин соседних анионов, что приводит к координационному числу серебра 4+2 (рис. 32a). В комплексе серебра(I) с триэтиламмониевым катионом {(C₂H₅)₃NH[Ag[B₁₀H₁₀]]}_n [115] к атому металла координируются три *клозо*-декаборатных аниона двумя типами ребер (рис. 326). Два аниона ребрами при апикальных вершинах и один – ребром, соединяющим два экваториальных пояса.



Рис. 32. Фрагмент цепочки $\{Cs[AgB_{10}H_{10}]\}_n$ и $\{(C_2H_5)_3NH[AgB_{10}H_{10}]\}_n$ (б)

Наличие вторичного или третичного алкиламмониевого катиона в составе комплекса Cat[M[B₁₀H₁₀]] оказывает влияние на строение соединения. NH-группы катиона участвуют в катион-анионных взаимодействиях с BH-группами бороводородного аниона, связывая между собой анионные цепочки. Вторичные взаимодействия в комплексах $\{(CH_3)_2NH_2[Cu[B_{10}H_{10}]]\}_n$ и $\{Cs[Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ приведены на рис. 316 и 32а. Следует отметить, что сила катион-анионных взаимодействий с кластерным анионом бора зависит от природы металла-комплексообразователя: в комплексах серебра(I) эти взаимодействия более слабые по сравнению с подобными в комплексах меди(I).

Соединение {[Cu(NCCH₃)₃][Ag[B₁₀H₁₀]]}_n [119], полученное при взаимодействии [Cu₂[B₁₀H₁₀] и [Ag₂[B₁₀H₁₀]] в ацетонитриле с добавлением трифторуксусной кислоты, можно рассматривать как комплекс Ag(I) анионного типа Cat[M[B₁₀H₁₀]], где Cat = [Cu(NCCH₃)₃]⁺. Методом PCA установлено, что кристаллы построены из анионных цепочек [Ag[B₁₀H₁₀]]⁻_n и комплексных катионов [Cu(NCCH₃)₃]⁺ (рис. 33а). Координация трех независимых анионов [B₁₀H₁₀]²⁻ к атому Ag⁺ осуществляется двумя ребрами при четырехугольных гранях B(1)-B(2) и B(1A)-B(2A) (от двух анионов) и ребром, общим для двух четырехугольных граней (B(5)-B(5A) от третьего полиэдрического аниона. Длины связей Ag-B(2), Ag-B(1) и Ag-B(5) составляют 2.547(7), 2.656(8) и 2.758(9) Å, соответственно. Плоскотригональное окружение иона Cu⁺ образуют атомы N молекул ацетонитрила. Два удлиненных контакта с группами B(4)-H(4) дополняют координацию иона Cu⁺ до тригонально-бипирамидальной (Cu-B(H) 3.319(7), Cu-H(B) 2.40(7)Å, угол CuHB 141°), формируя слои.

Структура комплекса интересна тем, что в ней реализуется необычная геометрия *клозо*-декаборатного остова, который сильно искажен. Ребра, участвующие в координации к металлу, укорочены до 1.57(2)-1.63(2) Å. Связи B(2)-B(5) и B(2A)-B(5A) разорваны (2.34(2) Å), фрагменты B(1)B(2)B(5A)B(5) и B(1A)B(2A)B(5)B(5A) уплощены (среднее отклонение четырех атомов от их общей плоскости - 0.002 Å; перегиб 0.5°).



Рис. 33. Фрагмент кристаллической структуры комплекса ${[Cu(NCCH_3)_3][AgB_{10}H_{10}]}_n$ (a); строение комплекса $[Cu_2(NCCH_3)_4B_{10}H_{10}]$ (б).

Необычная геометрия *клозо*-декаборатного аниона реализуется и в комплексе $[Cu_2(NCCH_3)_4][B_{10}H_{10}]$ [119] (рис. 336), который был получен перекристаллизацией $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ из ацетонитрила в присутствии трифторуксусной кислоты. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ координируется к одному атому Cu(I) по апикальному ребру B1-B2, а к другому – по ребру, соединяющему два экваториальных пояса B3-B6, за счет образования $3u_{2^-}$ связей CuHB (Cu-B(H) 2.25(2)-2.29(2), Cu-H(B) 1.82-1.95 Å, CuHB 109°). Кроме того, анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ существенно искажен со стороны вершин, не участвующих в координации к металлу. Апикальные ребра противоположной вершины полиэдра сильно укорочены (1.50(2) и 1.55(2) Å), связь B4-B5 фактически разорвана (2.10(3) Å), а фрагмент B1-B4-B5-В8 уплощен (перегиб по линии B4-B5 составляет 13.6°). Следует отметить, что оба

комплекса {[Cu(NCCH₃)₃][Ag[B₁₀H₁₀]]}_n и [Cu₂(NCCH₃)₄][B₁₀H₁₀] являются единственными примерами комплексов с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ необычной геометрии – с двумя и одной четырехугольными гранями, соответственно. Вариант геометрии борного остова, наблюдающийся в [Cu₂(NCCH₃)₄][B₁₀H₁₀], был рассчитан ранее [43] и предложен в качестве модельного для аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$.

Комплексы с анионом $[B_{10}H_{10}]^2$ и нейтральными органическими лигандами. При рентгеноструктурном исследовании комплекса $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ ·CHCl₃ (рис. 34а), полученном при взаимодействии *клозо*-декабората с Cu(Ph₃P)₃Cl в хлороформе, авторами [120] отмечена связь полиэдрического аниона с атомом меди через 3ц2е связи CuHB.



Рис. 34. Строение [Cu₂(*Ph*₃P)₄[B₁₀H₁₀]]·CHCl₃ (а) и [Cu₂(CH₃CN)₂(*dmapm*)][BF₄]₂ (б).

Анион $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ связывает два кристаллографически эквивалентных атома меди двумя апикальными ребрами, при этом в кристалле сокристаллизуются энантиомеры 1-2, 6-10 и 1-2, 9-10 в соотношении 1:1 Окружение меди(I) образовано двумя ВН-группами и атомами Р двух молекул *Ph*₃P. Расстояния В–В в $[Cu(Ph_3P)_2]_2B_{10}H_{10}$ ·CHCl₃ сопоставимы с соответствующими расстояниями в соединении $[Cu_2B_{10}H_{10}]$, средние значения составляют: B_a–B_e 1.68(3), B_e–B_e 1.81(3) Å. Расстояния Сu–P и Cu–B составляют 2.28(1) и 2.30(2) Å соответственно. Расстояние Cu–H_a составляет 2.08(7) Å, что значительно больше расстояния Cu–H_e, равного 1.86(6) Å.Это же соединение 1-2, 6(9)-10 $[Cu(Ph_3P)_2]_2[B_{10}H_{10}]$ было получено при взаимодействии Cat₂[B₁₀H₁₀] с $[CuCl(Ph_3P)_3]$ в ацетонитриле [121]. Расстояния Cu–B находятся в интервале 2.260(9)–2.317(9), Расстояния Cu–H составляют 1.78–2.05 Å, углы CuHB находятся в интервале 109–122°.

Комплекс обще формулы [M₂[B₁₀H₁₀]L_x] с тетрадентатным лигандом *dmapm* (1,1бис {ди-(o-N,N-диметиланилинил)фосфино}метан). Комплекс [Cu₂[B₁₀H₁₀](*dmapm*)] [122] (рис. 34б) получен при взаимодействии дистанна-*клозо*-декабората [Et₄N][Sn₂B₁₀H₁₀] с биядерным ацетонитрильным аддуктом $[Cu_2(CH_3CN)_2(dmapm)][BF_4]_2$. В полученном соединении *клозо*-декаборатный анион координируется к двум атомам меди(I) по апикальным ребрам 1-2 и 1-3, образуя относительно короткие контакты Cu...Cu (2.6631(5) Å). Расстояния Cu1–B2 и Cu2–B3 составляют 2.214(3) и 2.201(3) соответственно, углы CuHB1 и CuHB2 составляют около 100°. Вероятно, вершина B1 также участвует в координации к металлу, расстояния Cu1–B1 и Cu2–B1 равны 2.227(3) и 2.541(3) соответственно.

В работе [123] описано строение полимерного комплексного соединения клозо-декаборатным трифенилфосфином серебра(I) с анионом И состава $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]_n$ (рис. 35). Комплекс был получен при взаимодействии $[Ag_2B_{10}H_{10}]$ с Ph₃P в ацетонитриле при температуре кипения. В формировании полимерной цепочки комплекса участвуют атомы Ag(I), которые координируют анионы [B₁₀H₁₀]²⁻ по апикальным В(1)-В(2), В(9)-В(10) и экваториальным В(3)-В(6), В(5)-В(8) ребрам, при этом связь металла с лигандом осуществляется за счет реализации трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ). Атомы Р двух молекул трифенилфосфина также входят во внутреннюю координационную сферу металла, КЧ атома серебра составляет 4+1. Длины связей Ag-B(H) находятся в интервалах 2.595(8)-2.704(8) и 2.749(7)-2.872(8)Å, Ag-H(B) 2.08-2.34 Å, угол AgHB составляет 95-113°.



Рис. 35. Фрагмент структуры полимерного комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_2B_{10}H_{10}]_n$.

Был синтезирован ряд дискретных комплексных соединений платины(II) и серебра(I) с трифенилфосфиновыми лигандами, аналогичные вышеописанному комплексу меди(I) [Cu₂(PPh₃)₄[B₁₀H₁₀]]. Комплекс [Pt(*Ph*₃P)₂[B₁₀H₁₀]] был выделен при взаимодействии *цис*-[Pt(*Ph*₃P)₂Cl₂] с [Ag₂[B₁₀H₁₀]] в смеси CH₃CN/CH₃Cl [124]. Установлено, что анион [B₁₀H₁₀]²⁻ в комплексе *цис*-[Pt(*Ph*₃P)₂[B₁₀H₁₀]] выполняет роль бидентатного лиганда, координирующегося к центральному атому посредством связей

РtHB. На основании данных ¹¹B, ¹H ЯМР-спектроскопии авторы предположили наличие двух изомеров [Pt(Ph_3P)₂[B₁₀H₁₀]], образующихся за счет различной координации лиганда $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к атому платины(II), что обусловлено присутствием в полиэдрическом анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ неэквивалентных атомов водорода – апикальных и экваториальных (рис. 36).



Рис. 36. Предположительное строение двух изомеров $[Pt(Ph_3P)_2B_{10}H_{10}]$.

Комплекс *цис*- $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ легко вступает в те же реакции с солями, содержащими анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, что и комплекс платины, с образованием $[Pd(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$. Однако, устойчивость образовавшегося комплексного соединения очень мала [124], он разлагается с образованием металлического палладия.

Систематическое исследование процесса комплексообразования меди(I) и серебра(I) с клозо-декаборатным анионом и трифенилфосфином, проводимое в различных условиях реакции, позволил нам более детально рассмотреть этот вид изомерии. Удалось PCA синтезировать И охарактеризовать методом три позиционных изомера [Ag(*Ph*₃P)₄[B₁₀H₁₀]] [121, 125]. Рентгеноструктурные исследования этих комплексов, монокристаллы которых получали из соответствующих реакционных растворов, показали, что во всех соединениях окружение центрального атома идентично. Атом Ag(I) находится в квази-тетраэдрическом окружении, образованном ребром клозо-декаборатного аниона и двумя атомами P от двух молекул Ph₃P. Особенности строения комплексов проявляются взаимном расположении металла-комплексообразователя относительно клозово декаборатного аниона.

При взаимодействии $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Ph₃P в ацетонитриле был синтезирован комплекс 1-2, 6-10 и 1-2, 9-10 $[Ag(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$, в котором координация аниона реализуется по апикальным ребрам при разных апикальных вершинах (рис. 37а), аналогично координации аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, наблюдаемой в комплексе $[Cu_2(PPh_3)_4[B_{10}H_{10}]]$ [121]. Длины связей Ag-B(H) находятся в интервале 2.561(4)-2.617(4) Å, расстояния Ag-H(B) составляют 1.97-2.29 Å, соответственно, углы MHB равны 109-122°.

При использовании в качестве исходного реагента ониевых солей ундекагидродекаборатного аниона был получен комплекс 1-2, 1-4 [Ag(*Ph*₃P)₄[B₁₀H₁₀]] [121], в котором координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ осуществляется по апикальным ребрам B1-В2 и В1-В4 при одной апикальной вершине борного полиэдра (рис. 37б). Длины связей Ag-B(H) в комплексе находятся в интервале 2.642(3)-2.783(4) Å, Ag-H(B) 2.12-2.55 Å, углы AgHB составляют 118°. Следует отметить, что клозо-декаборатный анион несколько искажен: связь B(2)-B(3) увеличена и составляет 1.947(10), связь B(5)-B(6) сильно укорочена и составляет 1.543(9) Å. Необычная координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к атому металла с одновременным искажением геометрии координированного аниона, повидимому, обусловлена присутствием в исходном растворе аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$, который задает направление атаки бороводородного аниона металлом.

При проведении реакции $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Ph₃P в присутствии ТФУ был получен комплекс 1-2, 3-7 и 1-2, 5-8 $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [125], в котором координация *клозо*декаборатного аниона к металлу осуществляется по апикальному B1-B2 ребру и ребру, соединяющему два экваториальных пояса B5-B8 (рис. 37в). Длины связей Ag-B(H) в комплексе находятся в интервале 2.51-2.80 Å, Ag-H(B) 2.06-2.34 Å, углы AgHB составляют 103°-112°. Комплекс 1-2, 5-8 $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ является одним из немногих примеров, когда координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ осуществляется в том числе и по ребру, соединяющему два экваториальных пояса.



a)

Рис. 37. Строение изомеров [Ag(*Ph*₃P)₄B₁₀H₁₀]: (a) 1-2, 6-10 и 1-2, 9-10; б) 1-2, 1-4; в) 1-2, 3-7 и 1-2, 5-8. Фенильные кольца не показаны.

Описаны комплексы ртути $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3][B_{10}H_{10}]\}$ ·CH₃OH и $(PPN)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2([B_{10}H_{10}])\}$ · Et₂O (рис. 38), синтезированные при взаимодействии $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с перфторо-о-фениленртутью $(o-C_6F_4Hg)_3$ [126]. Согласно данным ИК-спектроскопии, в комплексах кластерные анионы бора связаны с ртутью 3c2е связями HgHB. Согласно данным PCA, комплекс $\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2([B_{10}H_{10}])\}^{2-}$ имеет структуру сэндвича, в которой борные полиэдры расположены между двумя плоскостями, образованными молекулами

(*o*-C₆F₄Hg)₃, и связаны с каждой из них 3ц2е связями HgHB двух типов. Связи первого типа – одновременная координация BH-групп ко всем трем атомам ртути в макроцикле, второй тип – координация BH-группы к одному из атомов металла в цикле. Связи Hg-H в комплексе {[(o-C₆F₄Hg)₃]₂([B₁₀H₁₀])}²⁻ (рис. 38,6) составляют 2.41(4)–2.75(4) Å, связи Hg-B равны 3.152(6)-3.489(6), при этом шесть из 10 вершин аниона B₁₀H₁₀²⁻ участвуют в координации к металлу. Комплекс {[(o-C₆F₄Hg)₃][B₁₀H₁₀]}²⁻ (рис. 38a) имеет аналогичную полусэндвичевую структуру: с одной стороны, анион [B₁₀H₁₀]²⁻ координируется к атомам Hg теми же двумя типами связей HgHB, с другой находится молекула метилового спирта, которая участвует в образовании связей O-H…H-B. Связи Hg-H составляют 2.6(1) и 2.8(1) Å, связи Hg-B равны 3.24(2) и 3.43(2).



Рис. 38. Строение комплексов $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3][B_{10}H_{10}]\}$ ·CH₃OH (a) и (PPN)₂{[(o-C_6F_4Hg)_3]₂([B₁₀H₁₀])} · Et₂O (б).

Для свинца(II) был выделен комплекс [PbBipy[B₁₀H₁₀]] [127]. Комплекс получен при взаимодействии *клозо*-декаборатов алкиламмония, солей Pb²⁺ и 2.2'-бипиридила в ацетонитриле. Методом PCA установлено (рис. 39), что окружение атома Pb(II) образуют молекула бипиридила (Pb-N 2.470(6) и 2.500(5) Å) и три независимых аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$. В свою очередь, каждый анион $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ координируется одновременно к трем атомам Pb разными способами: два аниона – апикальными гранями при противоположных вершинах полиэдра, третий – по апикальному ребру. Расстояния Pb-B(H), Pb-H(B) и находятся в интервалах 3.041(7)-3.376(8) Å, 2.66(6) –3.18(5) Å, углы PbHB составляют 90°–125°.



Рис. 39. Структура [PbBipy[B₁₀H₁₀]]: фрагмент кристаллической структуры (а) и элементарная ячейка комплекса (б).

Комплексы [M₂[B₁₂H₁₂] и Cat[M[B₁₂H₁₂]. Переходя к высшему представителю кластерных анионов бора, аниону $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, необходимо еще раз подчеркнуть, что этот анион представляет собой правильный икосаэдр, в котором КЧ всех атомы бора равно 6. Наличие только высококоординированых атомов бора обусловливает его меньшую реакционную способность по сравнению с *клозо*-декаборатным анионом, поэтому некоторые методики синтеза координационных соединений, пригодные для *клозо*-декаборатного аниона, в случае аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не выполняются.

Так, в водном растворе анионные комплексы меди(I) Cat[Cu[B₁₂H₁₂]] были синтезированы по окислительно-восстановительной реакции, указанной выше для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, но только в присутствии восстановителя (Na₂SO₃ или SO₂) [128], т.к. сам *клозо*додекаборатный анион не вступает в окислительно-восстановительную реакцию с CuSO₄. В ацетонитриле анионные комплексы получены при взаимодействии *клозо*-додекаборатов меди(I) с ониевыми *клозо*-додекаборатами [128]. Получение анионных комплексов Ag(I) из воды или ацетонитрила [129] проводили по аналогичным методикам, изложенным ранее для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$. Комплексы Cat[M[B₁₂H₁₂]] можно выделить также, как и в случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, только с крупными внешнесферными катионами: R_nNH_{4-n}⁺ (R = Me, *Et*, Pr, Bu; n = 3, 4), *Ph*₄P⁺, *Ph*₄As⁺, (Na*Ph*CH₂)*Ph*₃P⁺ и катионами цезия в воде и ацетонитриле. Закономерности образования комплексов описаны в [115, 116, 128, 129].

При взаимодействии Cat₂[B₁₂H₁₂] с CuSO₄ (даже в присутствии восстановителя) не удается выделить комплекс [M₂[B₁₂H₁₂]]-типа с Cu(I) (как это было возможно для аниона [B₁₀H₁₀]²⁻). Комплекс [Cu₂[B₁₂H₁₂]] получали только нейтрализацией кислоты (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] оксидом Cu₂O при соотношении 1:1, перекристаллизация которого привела к выделению к*лозо*-додекаборатобис(диацетонитрилмеди(I)) [Cu₂(NCCH₃)₄[B₁₂H₁₂]] (рис. 40) [128]. *Клозо*-додекаборатный анион в центросимметричном дискретном комплексе координирован к двум атомам меди(I) двумя противоположными ребрами полиэдра с образованием 3ц2э связи МНВ.



Рис. 40. Фрагмент кристаллической структуры [Cu₂(NCCH₃)₄[B₁₂H₁₂]].

Для Ag(I) удалось выделить и охарактеризовать все типы образующихся комплексов Cat[M[B₁₂H₁₂] и [M₂[B₁₂H₁₂]. В литературе [13] описаны комплексы серебра(I) с *клозо*-додекаборатным анионом NBzlEt₃[Ag[B₁₂H₁₂], NBzlEt₃[(AgL)₂Ag([B₁₂H₁₂])₂] и [(AgL)₂[B₁₂H₁₂]] (L – ацетонитрил), а также комплекс [(AgL')₂[B₁₂H₁₂]] (L' – ацетон), строение которых установлено методом PCA. Соединение NBzlEt₃[Ag[B₁₂H₁₂]] синтезировали аналогично вышеописанной методике синтеза комплексов Cat[AgB_nH_n] при взаимодействии (NBzlEt₃)₂[B₁₂H₁₂] с нитратом серебра в смеси ацетонитрил/вода. Кристаллическая структура комплекса состоит из анионных цепочек [Ag[B₁₂H₁₂]]_n⁻ (рис. 41). Каждый катион серебра связан с каждым из трех борных остовов через два мостиковых атома водорода. Таким образом, шесть мостиковых атомов водорода образуют искаженный октаэдр вокруг атома серебра. Каждый бороводородный анион координирован к трем катионам серебра тремя водородными мостиками H2/H1, H3/H4, H8/H9. Рентгеноструктурные исследования проводились при 200, 280 и 360 K; ввиду термической стабильности водородных мостиков между атомами серебра и бора сильного изменения значений тепловых колебаний атомов не наблюдалось.



Рис. 41. Строение цепочек $[AgB_{12}H_{12}]_n$ в комплексе $NBzlEt_3[AgB_{12}H_{12}]$

При добавлении к paствору NBzlEt₃[Ag[B₁₂H₁₂]] в ацетонитриле водного раствора AgNO₃ образуется соединение состава NBzlEt₃{(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂} [130] (рис. 42). В структуре анионов $[(AgL)_2Ag([B_{12}H_{12}])_2]^-$ два атома серебра из трех связаны с тремя борными кластерами через два мостиковых атома водорода; ацетонитрил также выступает в качестве лиганда. Таким образом, четыре атома Н и один атом N формируют координационную сферу вокруг атома серебра (КЧ = 5). Два атома серебра Ag1 и Ag2 находятся в кристаллографически различных позициях. Третий атом серебра Ag3 связан с двумя бороводородными остовами через двойные водородные мостики с образованием искаженного тетраэдра из атомов водорода. Таким образом, в структуре присутствуют два кристаллографически различных бороводородных остова, каждый ИЗ которых координируется к трем атомам серебра. В результате формируется зигзагообразная последовательность цепей, содержащих анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, что обеспечивает слоистую структуру соединения Am{(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂} (рис. 42б).



Рис. 42. Строение NBzlEt₃{(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂} (L = MeCN): (a) – слои [(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂⁻ в плоскости b/c, (б) – последовательность двойных анионных слоев в направлении a.

Комплекс $[Ag(CH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]]$ [130] был получен при взаимодействии тетрабутиламмониевой соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, растворенной в CH₃CN, с водным раствором нитрата серебра. Монокристалл соединения был получен из смеси вода/ацетонитрил. Строение соединения $[(AgCH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]]$ представлено на рис. 43. Катионы серебра кристаллографически различимы (Ag1 и Ag2). Катион Ag1 координируют два бороводородных аниона через двойные водородные мостики; координационная сфера вокруг атома серебра представляет собой незначительно искаженную квадратную пирамиду из 4 атомов водорода двух борных остовов, выступающих в качестве основания пирамиды, и лигандом L в вершине (рис. 43а). Катион Ag2 координирует три аниона через одинарные мостиковые водородные связи. Три атома H и лиганд L образуют вокруг атома серебра Ag2 тетраэдр (рис. 43б). В слое содержится только один тип анионов, связанных с пятью катионами серебра. Два катиона Ag1 связаны двойными водородными мостиками H1/H2 и H9/H12, три катиона Ag2 связаны одинарными мостиковыми атомами водорода H5, H_{10} и H11 (рис. 43в). Всего пять экзополиэдрических атомов водорода (а именно H3, 4, 6, 7, 8) не участвуют в связывании серебра. Катионы Ag2 и анионы формируют зигзагообразные цепи в *а* направлении, в котором к атому серебра координируются три борных остова через одинарные водородные мостики. Катионы Ag1 и анионы формируют другую цепь. Эти цепи и цепи катионов Ag2 связаны друг с другом так, что реализуется пространственное трехмерное связывание.



Рис. 43. Кристаллическая структура { $[Ag(CH_3CN)]_2B_{12}H_{12}$ }: *a*) окружение Ag1; *б*) окружение Ag2; *в*) окружение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, образованное двумя катионами Ag1 (через два водородных мостика) и тремя катионами Ag2 (через один водородный мостик).

Таким образом, В представленных комплексных соединениях серебра NBzlEt₃[Ag[B₁₂H₁₂]], NBzlEt₃[(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂] μ [(AgL)₂[B₁₂H₁₂]] (L - CH₃CN) [130] анионы B₁₂H₁₂²⁻ образуют трехцентровые двухэлектронные связи AgHB с участием 6 или 7 экзо-полиэдрических атомов водорода (из 12) с образованием трех двойных мостиковых связей "(BH)₂Ag" или, в случае [(AgL)₂[B₁₂H₁₂]], двух двойных и трех одинарных мостиковых водородных связей у каждого аниона, так что 3 или даже 5 атомов серебра связаны с анионом. Расстояния Ад–Н составляют широкий спектр значений от 1.93 до 2.64 Å со средними значениями 2.26, 2.24 и 2.15 для NBzlEt₃[Ag[B₁₂H₁₂], NBzlEt₃[(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂] и [(AgL)₂[B₁₂H₁₂], соответственно. Катионы серебра в соединениях координируют атомы водорода с образованием октаэдра (в [Ag[B₁₂H₁₂]]) или тетраэдра (Ag3 в [(AgL)₂Ag[B₁₂H₁₂]₂]]⁻), а также Ag⁺ может участвовать в координации с тремя или четырьмя атомами Н и молекулой ацетонитрила в качестве лиганда. Длины связей В–В находятся в обычном диапазоне значений 1.76–1.79 Å. Катионы серебра связаны с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ посредством "одинарных" или "двойных" мостиковых

водородных связей с образованием цепей, слоев или трехмерной пространственной структуры, соответственно.



б)

Рис. 44. Строение полимерной цепи в структуре $\{(CH_2NaPh)Ph_3P[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$ (a) и $\{[(CH_2Naph)Ph_3P]_2[Ag_2[B_{12}H_{12}]_2(NCCH_3)]\}_n$ (б).

При взаимодействии Cat₂[B₁₂H₁₂] с [Ag₂[B₁₂H₁₂]] в ацетонитриле выделены монокристаллы комплекса ${Cat[Ag[B_{12}H_{12}]]}_n$ (Cat = $(CH_2NaPh)Ph_3P^+$), содержащего несимметричный фосфониевый катион [129]. В комплексе каждый анион [B₁₂H₁₂]²⁻ координирован к атому серебра ребром за счет образования 3ц2э связей. Кристаллы построены из анионных цепочек $[Ag[B_{12}H_{12}]^-]_n$ и катионов (CH₂Naph)Ph₃P⁺ (рис. 44a). Атом Ag(1) имеет искаженное тетраэдрическое окружение из двух пар групп ВН, связанных ребрами B(1)-B(2) и B(7)-B(8). Интервал длин связей Ag-B(H) составляет 2.474(6)-2.580(6) Å. Группы B(6)-Н и B(10)-Н образуют контакты с атомом Ag(1) (Ag(1)...B(6) 2.880(5), Ag(1)...H(6) 2.76, Ag(1)...B(10) 2.780(7), Ag(1)...H(10) 2.60 Å), которые можно рассматривать как проявление дополнительного взаимодействия между борным остовом, что приводит к асимметричной координации металлом И полиэдрического аниона гранями. В координации атомов серебра участвуют ВН-группы двух симметрически эквивалентных ребер каждого икосаэдра: в анионе А1 – ребра В(1)-

B(2) и B(9)-B(12), в A2 – ребра B(1)-B(2) и B(3)-B(7). Центросимметричный анион A1 обеспечивает линейность фрагментов цепи A2-Ag(1)-A1-Ag(1)-A2. В анионе A2 четыре координирующиеся вершины расположены компактно, они образуют две треугольные грани, что определяет резкий изгиб цепочки. Зигзагообразные цепочки образуют слои, между которыми располагаются катионы (CH_2Naph) Ph_3P^+ . Интересно, что при проведении аналогичной реакции комплексообразования [(CH₂NaPh)Ph₃P]₂[B₁₂H₁₂] с [Ag₂[B₁₂H₁₂]] в ацетонитриле в присутствии трифторуксусной кислоты выделен комплекс типа Cat[B₁₂H₁₂], строение которого отличается от вышеописанного [129]. Кристаллы $\{[(CH_2Naph)Ph_3P]_2[Ag_2[B_{12}H_{12}]_2(NCCH_3)]\}_n$ подобно описанному комплексу $\{(CH_2NaPh)Ph_3P[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$ (рис. 44а), построены из цепочек $[Ag[B_{12}H_{12}]]_n$ и катионов $(CH_2Naph)Ph_3P^+$ (рис. 446). Элементарная ячейка кристалла содержит по два независимых атома Ag^+ , катиона (CH₂Naph)Ph₃P⁺ и аниона $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$, а также одну молекулу CH₃CN. В окружение атомов Ag(1) и Ag(2) входят по две пары групп BH, связанных общим ребром, от двух симметрически неэквивалентных икосаэдров (A3 и A4). Атом Ag(1) связан также с атомом N(1) молекулы CH₃CN, что приводит к удлинению связей Ag(1)-B(H) (2.584(5)–2.861(4)Å) и Ag(1)-H(B) (2.00–2.56 Å) по сравнению с Ag(2)-B(H) (2.456(4)-2.815(3) Å) и Ag(2)-H(B) (1.80-2.54 Å). Длины связей Ag(1,2)-B(H), образуемых одним анионом $[B_{12}H_{12}]^{2}$, неэквивалентны: разница в длинах связей составляет 0.165, 0.204 Å для АЗ и 0.277, 0.379 Å для А4.



Рис. 45. Окружение таллия в структуре $Tl_2[B_{12}H_{12}]$.

Комплекс типа [M₂[B₁₂H₁₂]] был получен для таллия [82]. В работе [82] рассмотрены синтез и свойства солей таллия(I) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, полученных при взаимодействии соответствующих кислот с TIOH. В безводной соли $Tl_2[B_{12}H_{12}]$, связь между атомом Tl(I) и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ носит практически ионный характер. В соединении $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ в связи Tl(I)-анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ присутствует значительная доля

ковалентной составляющей. Авторы делают вывод, что атом Tl(I) связан с вершинными атомами бора в анионе, однако вопрос об участии атомов водорода во взаимодействии не обсуждается. Позднее [76], при взаимодействии (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] с карбонатом Tl₂CO₃ получено соединение Tl₂[B₁₂H₁₂], строение которого установлено методом PCA (рис. 45). Это соединение изоструктурно M₂[B₁₂H₁₂] (M = K⁺, Cs⁺, Rb⁺) [88, 131], атомы таллия находятся в тетраэдрических пустотах между четырьмя анионами [B₁₂H₁₂]²⁻. То есть 12 атомов водорода от 4 треугольных граней анионов [B₁₂H₁₂]²⁻ образуют практически совершенную кубоктаэдрическую координационную сферу вокруг каждого атома таллия, расстояния Tl-H составляют 2.96 Å.

Комплексы с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2}$ и нейтральными органическими лигандами. Описан анионный комплекс серебра(I) $[Au(Ph_3P)_2][Ag[B_{12}H_{12}]$, в котором в качестве катиона выступает комплексный катион $Au(Ph_3P)_2^+$ [132]. Комплекс получен при взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ с $[AuPh_3PCI]$ при соотношении $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$: Au(I) = 1:1. Установлено, что комплекс построен из анионных цепочек $[Ag[B_{12}H_{12}]_n^-$ и катионов $[Au(Ph_3P)_2]^+$ (рис. 46). Атом Ag(1) координирует ребро B(1)–B(2) одного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$ и грань B(9)B(10)B(12) другого. Длины связей Ag-B(H) равны: Ag(1)–B(1) (2.498(11) Å), Ag(1)-B(2) (2.630(13) Å), Ag(1)–B(12) (2.528(11) Å), Ag(1)–B(10) (2.614(11) Å) и Ag(1)-B(9) (2.738(11) Å). Координация атома Au(1) близка к линейной: угол P(1)AuP(2) 170.91(7)°; Au–P 2.338(2) и 2.341(2) Å.



Рис. 46. Кристаллическая структура $[Au(Ph_3P)_2][AgB_{12}H_{12}]$: а) фрагмент цепочки $[AgB_{12}H_{12}]_n^{n-}$ (анионная часть); б) катионная часть $[Au(Ph_3P)_2]^+$; в) проекция структуры вдоль оси *с* (атомы H не показаны).

a)

При реакции *цис*-[Pt(Ph₃P)₂Cl₂] с [Ag₂[B₁₂H₁₂]] в смеси ацетонитрил – хлористый метилен синтезирован комплекс *цис*-[Pt(Ph₃P)₂[B₁₂H₁₂]] [124]. В отличие от *цис*-[Pt(Ph₃P)₂[B₁₀H₁₀]], комплекс *цис*-[Pt(Ph₃P)₂[B₁₂H₁₂]] существует в виде одного изомера вследствие эквивалентности всех связей В–Н в икосаэдре. Спектральные характеристики *цис*-[Pt(Ph₃P)₂[B₁₂H₁₂]] весьма близки к таковым для синтезированного комплекса Cu(I) $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]$ [133]. Строение комплекса (рис. 47) совпадает с вышеописанным центросимметричным комплексом $[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{12}H_{12}]]$ [127]. Анион $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$ в комплексах связан с металлом 3ц2э связями МНВ, расстояния Cu-В составляют 2.392 и 2.387 Å, Cu-H равны 1.82 и 1.88 Å.



Рис. 47. Строение [Cu₂(Ph₃P)₄[B₁₂H₁₂]].

Для *цис*-[Pt(Ph₃P)₂[B₁₂H₁₂] также предполагается, что анион $[B_{12}H_{12}]^{2^{-}}$ в комплексе связан с металлом непосредственно через атом водорода и выступает в качестве псевдохелатного лиганда с 3ц2э связями МНВ. Что касается аналогичных комплексов палладия(II), то реакция *цис*-[Pd(Ph₃P)₂Cl₂] с [Ag₂[B₁₂H₁₂]] практически мгновенно ведет к каталитическому разложению полиэдрического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2^{-}}$ до H₃BO₃ и H₂ с выделением металлического палладия [124].

При взаимодействии (HAgu)₂[B₁₂H₁₂] с солями Cu²⁺ в воде был получен первый комплекс Cu(II) с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ и аминогуанидином состава [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂] [35]. Структура соединения построена из комплекса [Cu(Agu)₂[B₁₂H₁₂]] и соли (HAgu)₂[B₁₂H₁₂] (рис. 48). Атом Cu(II) расположен в центре симметрии ½, ½, ½. Фактор заселенности этой позиции составляет 0.612(1). Плоско-квадратное окружение атома Cu(II) образуют атомы N(1) и N(4) двух молекул Agu, замыкающих пятичленные хелатные циклы (Cu-N 1.9702(13) и 2.0261(10) Å, угол N(1)CuN(4) 81.53(4)°). Молекула Agu имеет уплощенное строение. Две дополнительные связи атом Cu(II) образует с атомами H(1) двух центросимметричных анионов [B₁₂H₁₂]²⁻ (Cu...H(1) 2.805(14) Å, угол CuHB 132.5(10)°). Катионы HAgu⁺ попарно связаны межмолекулярными H-связями в центросимметричные димеры. В структуре комплексные катионы [CuAgu₂]²⁺ и анионы [B₁₂H₁₂]²⁻ объединены взаимодействиями Cu...H(1) в цепочки. Кроме того, между катионами и анионами осуществляются многочисленные вторичные взаимодействия (N)H...H(B) и (N)H...B, формирующие трехмерный каркас. В ячейках, где позиции Cu вакантны, цепочки сохраняются благодаря вторичным взаимодействиям NH...HB, которые детально обсуждены в [38].



Рис. 48. Строение полимерной цепочки $[(HAgu)_2Cu(Agu)_2[B_{12}H_{12}]_2]_n$ в комплексе $[Cu_{0.61}H_{0.78}Agu_2][B_{12}H_{12}].$

Таким образом, образование комплекса [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂] можно объяснить как результат изоморфного замещения двух ионов H⁺ на ион Cu²⁺ (рис. 49). Это дало основание предположить, что комплекс [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂] изоструктурен соли (AguH)₂[B₁₂H₁₂], что было доказано нами в результате PCA. Определение структур [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂] и (AguH)₂[B₁₂H₁₂] проводили при 160К. По геометрии катион Agu⁺ в (AguH)₂[B₁₂H₁₂] отличается от молекулы Agu в [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂], что приводит к единственному заметному структурному различию – изменению размера полости в димерном катионе, который характеризуют внутри- и межмолекулярные расстояния N(1)...N(4). В соли (AguH)₂[B₁₂H₁₂] эти расстояния (2.685(1) и 3.111(1) Å) существенно длиннее, чем в комплексе (Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂)[B₁₂H₁₂] (2.610(2) и 3.027(2) Å). Характеристики вторичных взаимодействий между катионами и анионами в структурах [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂] и (AguH)₂[B₁₂H₁₂] различаются незначительно [35].



a)

Рис. 49. Строение фрагментов [(HAgu)₂Cu(Agu)₂[B₁₂H₁₂]₂]_n (a) и (HAgu)₂[B₁₂H₁₂] (б) в структуре [Cu_{0.61}H_{0.78}Agu₂][B₁₂H₁₂].

При взаимодействии [Ru(PMe₂Ph)₃Cl₃] с Na₂[B₁₂H₁₂] был синтезирован комплекс рутения с *клозо*-додекаборатным анионом [(PMe₂Ph)₃Ru[B₁₂H₁₂]], схематично представленный на рис. 50a [134]. Авторы рассматривают это соединение как комплексы Ru(II) с анионом [B₁₂H₁₂]²⁻, выступающим в роли тридентатного лиганда. Комплекс был идентифицирован по данным элементного анализа и *ЯМР*. Кроме того, охарактеризован комплекс Et₄N[(PPh₃)₂ClRu[B₁₂H₁₂]], полученный при взаимодействии [Ru(PPh₃)₃Cl₂] с [B₁₂H₁₂]²⁻ [135], строение которого подтверждено PCA. Координация аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ к атому металла осуществляется треугольной гранью икосаэдра с образованием 3ц2э связей RuHB.



Рис. 50. Схематическое изображение комплекса рутения [(PMe₂*Ph*)₃Ru[B₁₂H₁₂]] (a), строение комплекса ртути (Bu₄N)₂{[(*o*-C₆F₄Hg)₃]₂[B₁₂H₁₂]] (б).

Известны анионные комплексы ртути с *клозо*-додекаборатным анионом $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3]([B_{12}H_{12}])\}$ и $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2([B_{12}H_{12}])\}$, синтезированные при взаимодействии $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ с тримером перфторо-*o*-фенилртути $(o-C_6F_4Hg)_3$ [126]. Согласно данным ИК-спектроскопии, кластерные анионы бора связаны с ртутью $3u_{22}$ связями HgHB. Методом РСА установлено, что $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2([B_{12}H_{12}])]$ (рис. 506) имеет структуру сэндвича, аналогичную вышеописанному комплексу $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2([B_{10}H_{10}])\}$ (рис. 386), в которой полиэдры расположены между двумя плоскостями, образованными молекулами $(o-C_6F_4Hg)_3]_2([B_{12}H_{12}])\}$ сокристаллизуются два конформера, связи Hg-H 2.41(6)–3.06(8) Å, связи Hg-B равны 3.193(9)–3.550(9) Å.

Для клозо-додекаборатного аниона был синтезирован комплекс свинца(II) с 2,2'бипиридилом состава [Pb(Bipy)₂[B₁₂H₁₂]]₂ [136]. Установлено, что атом Pb(II) в комплексе координирует две кристаллографически эквивалентные молекулы Bipy (Pb-N 2.517(7) и 2.532(4) Å). В окружение атома Pb(II) также входят два кристаллографически эквивалентных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, которые координируются к нему гранями, образуя димер. В свою очередь, в окружение каждого аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ входят два атома свинца(II), координирующие ацидолиганд по противоположным апикальным граням при одной вершине икосаэдра (рис. 51а). Координация кластерного аниона бора реализуется посредством связей PbHB, расстояния Pb-B(H) равны 3.313(6)-3.514(6) Å, Pb-H(B) составляют 2.79(4) - 3.07(5) Å, углы PbHB составляют $104(3)-112(3)^{\circ}$.



Рис. 51. Строение димера [Pb(Bipy)₂[B₁₂H₁₂]]₂ (а) и [Pb(Bipy)(DMF)[B₁₂H₁₂]] (б).

Перекристаллизацией комплекса $[Pb(Bipy)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ из диметилформамида был получен комплекс $[Pb(Bipy)(DMF)[B_{12}H_{12}]]$ [137]. Методом РСА установлено (рис. 51б), что атом свинца координирует бидентатную молекулу бипиридила по хелатному типу и одну молекулу диметилформамида. Поскольку авторам не удалось локализовать атомы водорода кластерного аниона бора при определении строения комплекса, говорить корректно о координации *клозо*-додекаборатного аниона по данным РСА в этом случае не представляется возможным. Однако наличие в ИК-спектрах полос, соответствующих валентным колебаниям ВН-связей, координированных к металлу, позволяет предполагать, что координация *клозо*-додекаборатного аниона реализуется как и в вышеописанном комплексе с образованием связей РbHB.

I.5.2. Комплексные соединения с замещенными производными кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2}$ в качестве внутрисферных лигандов

Введение заместителя в борный кластер может приводить к сохранению заряда дианиона $[B_nH_{n-m}X_m]^{2-}$ или его снижению вплоть до образования нейтральных соединений $B_{10}H_8X_2$, имеющих цвиттер-ионное строение. Образование комплексных соединений охотнее протекает в случае двухзарядных замещенных производных кластерных анионов бора $[B_nH_{n-m}X_m]^{2-}$. В основном эта группа соединений представлена комплексами с замещенными производными, имеющими в своем составе атомы галогена, карбоксилатные группы, гидроксо-группы и др., не снижающие заряд образующегося

62

замещенного аниона $[B_nH_{n-m}X_m]^{2^-}$. Однозарядные анионы $[B_nH_{n-m}X_m]^-$ часто не вступают в реакции с металлами, но при модификации замещенного производного (например, его депротонировании), приводящей к образованию двухзарядного аниона, последний вступает в реакции комплексообразования. Кроме того, образование комплексов с однозарядными производными кластерных анионов бора зачастую наблюдаются при взаимодействии солей $[B_nH_n]^{2^-}$ с металлами, когда процесс комплексообразования сопровождается введением заместителя в борный остов.

Комплексы с галоген-замещенными производными. Методом РСА определено $[Ag(CH_3CN)_3]_2[Ag_2[2-B_{10}H_9F]_2]$ [138], строение комплекса полученного при взаимодействии (Ph₄P)₂(2-B₁₀H₉F) с трифторацетатом серебра (рис. 52). Установлено, что структура соединения содержит димерные частицы [Ag₂(2-B₁₀H₉F)₂]²⁻, которые связаны с двумя катионами $[Ag(CH_3CN)_3]^+$. Четыре атома водорода трех различных кластерных анионов формируют искаженный тетраэдр вокруг атома Ag1. Расстояния Ag1-H составляет 2.02(5)-2.25(5) Å. Три атома азота и два атома водорода формируют незначительно искаженную тригональную бипирамиду вокруг атома Ag2. Структурные единицы AgN₃ образуют практически плоский треугольник. Расстояния Ag2-N лежат в пределах 2.2-2.3 Å, а расстояния Ag2-H6 и Ag2-H5 составляют 2.16(4)-2.36(5) Å. Центросимметричные димеры связаны между собой более длинными контактами Ад...Н, равными 2.36Å.



Рис. 52. Фрагмент кристаллической структуры [Ag(CH₃CN)₃]₂(Ag₂(2-B₁₀H₉F)₂] (атом фтора разупорядочен по двум позициям).

Для *клозо*-додекаборатного аниона был синтезирован ряд комплексов с полностью замещенными производными [B₁₂X₁₂]²⁻ в качестве лиганда. Но если в случае комплексов урана, платины, палладия замещенные производные находились во внешней

сфере, то в комплексах серебра(I) анионы $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ образуют связь с металломкомплексообразователем. Так, авторами [139] была установлена кристаллическая структура соединения $[Ag_2B_{12}Cl_{12}]$. Каждый анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ координируется двумя атомами хлора к атому серебра, что приводит к шестикоординационному окружению атома серебра с искаженной октаэдрической структурой (рис. 53). Длины связей Ag–Cl (2.83–2.85 Å) в данном комплексе сравнимы с длинами связей в AgCl (2.77 Å) и в различных соединениях серебра с хлорированными карборановыми анионами.



Рис. 53. Координационное окружение $Ag^+(a)$ и $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}(\delta)$ в структуре $[Ag_2B_{12}Cl_{12}]$.

Комплекс состава [(AgL)₂B₁₂Br₁₂] (L – ацетон) получали при взаимодействии Ag[CF₃SO₃] и (NBzlEt₃)₂B₁₂Br₁₂ в ацетоне в токе азота [130]. Продукт кристаллизовали в отсутствии света. Обнаружено, что вокруг катионов серебра образуется координационная сфера в виде квадратной пирамиды с атомами брома от двух анионов B₁₂Br₁₂²⁻ в основании и лигандом L в вершине (рис. 54а). Анионы $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ координируются к четырем катионам AgL⁺ через два мостиковых атома брома (рис. 54б).



Рис. 54. Кристаллическая структура $[(Ag(CH_3CN))_2B_{12}Br_{12}]$: (a) – координационное окружение Ag1; (б) – координационное окружение аниона $B_{12}Br_{12}^{2^2}$.

Комплексы с замещенными производными со связями В-О. Синтезирован целый ряд комплексных соединений свинца(II) с моно- и дизамещенными производными *клозо*-декаборатного аниона. Их синтез и строение обобщены в [38]. Так, в [140-142] описан синтез и строение комплексов Pb(II) с замещенными производными *клозо*декабортного аниона $[B_{10}H_{10-m}X_m]^{2-}$ (X = OH, OC(O)CH₃, O(CH₂CH₂)₂OEt; m = 1, 2) и 2,2'бипиридилом. Комплексы свинца(II) с замещенными производными $[B_{10}H_{10-m}X_m]^{2-}$ и Віру получали при взаимодействии растворов солей (Ph₄P)₂[B₁₀H_{10-m}X_m] и Віру в CH₃CN и твердого Pb(NO₃)₂. В результате были выделены комплексы состава: (Ph₄P)₂[Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉OC(O)CH₃)₂], [Pb(Bipy)₂(2,8-B₁₀H₈(OC(O)CH₃)₂], [Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂OEt], [Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉OH)], охарактеризованные методами ИК, электронной спектроскопии и PCA. Для комплексов [Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂OEt] и [Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉OH)] пригодные для PCA кристаллы были получены перекристаллизацией из ДМФА, что привело к образованию комплексов [Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂OEt)]·0.5ДМФА и [Pb(Bipy)(ДМФА)(B₁₀H₉OH)]·ДМФА [141].

В комплексе (Ph₄P)₂[Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉OC(O)CH₃)₂] [140] (рис. 55а) установлено, что атом Pb(II) координирует два атома азота молекулы Bipy (Pb-N 2.551(3) и 2.581(3) Å), два атома кислорода карбоксилатных групп от двух анионов $(2-B_{10}H_9OAc)^{2-}$ (Pb-O 2.749(3) и 2.760(3)Å) и два полиэдрических аниона $(2-B_{10}H_9OAc)^{2-}$, которые связаны с атомом металла апикальной гранью полиэдра, находящейся в противоположном от заместителя положении. Расстояния Pb-B(H) и Pb-H(B) находятся в интервале 2.989(5)-3.223(5) Å и 2.60(4)-2.93(4) Å, углы PbHB - 89(2)-102(2)°.



a) б) Рис. 55. Фрагмент структуры (Ph₄P)₂[Pb(Bipy)(2-B₁₀H₉OC(O)CH₃)₂] (a) и [Pb(Bipy)₂(2,8-B₁₀H₈(OC(O)CH₃)₂)] (б).

В комплексе с дизамещенным производным *клозо*-декаборатного аниона с тем же заместителем состава [Pb(Bipy)₂(2,8-B₁₀H₈(OC(O)CH₃)₂)] [141] (рис. 55б) окружение атома Pb(II) формируется двумя парами атомов азота двух молекул Bipy (Pb-N 2.572(5) и 2.616(5) Å) и двумя атомами кислорода карбоксилатных групп аниона [2,8-B₁₀H₈(OAc)₂]²⁻ (Pb-O 2.756(5) Å). В комплексе наблюдаются также два коротких контакта с BH–группами замещенного аниона, связывание происходит по экваториальному ребру; во взаимодействии участвуют атомы и бора, и водорода (Pb-B(4) 3.263(8), Pb-H(B4) 2.63(5) Å, угол PbHB(4) 116(2)°).

В комплексе $[Pb(Bipy)(2-B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2OEt)]_2 \cdot 0.5ДМФА$ [141] (рис. 56а) в окружение атома Pb(II) входят два атома азота молекулы Bipy (Pb-N 2.470(4) и 2.483(5) Å) и три атома кислорода цепочечного заместителя $[2-B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2OEt]^{2-}$ (Pb-O 2.497(4), 2.598(4), 2.859(4) Å). Кроме того, атом Pb образует связи с апикальным атомом бора B(1a) одного замещенного аниона и апикальным ребром B(1)-B(5) другого, которые объединяют комплексы в центросимметричные димеры. Во взаимодействие металлкластер бора вовлечены атомы бора и водорода (Pb-B(H) 3.128(6) и 3.288(7) Å, Pb-H(B) 2.70(5) и 2.73(6) Å, PbHB 103(3)° и 111(4)°).



а) б)
Рис. 56. Фрагмент структуры комплекса [Pb(Bipy)[2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂Oet]]₂·0.5ДМФА (а) и [Pb(Bipy)(ДМФА)[2-B₁₀H₉OH]]·ДМФА (б).

В комплексе [Pb(Bipy)[2-B₁₀H₉OH]] [142] (рис. 566) окружение атома Pb(II) представляет собой сильно искаженную тригональную пирамиду, образованную за счет связывания с двумя атомами азота бидентатной молекулы Bipy (длина связи Pb–N 2.520(6) и 2.583(7) Å) атомом кислорода гидроксигруппы *клозо*-боратного аниона и атомом кислорода внутрисферной молекулы ДМФА (Pb–O 2.285(6) и 2.504(7) Å соответственно).

В анионе [2-В₁₀Н₉OH]²⁻ гидроксогруппа занимает позицию 2. Длина связи В–О составляет 1.47(1) Å. Кластерный анион [2-В₁₀Н₉OH]²⁻ в комплексе координируется к атому Pb(II) только через атомы кислорода гидроксогруппы, при этом ВН-группы замещенного аниона не вступают в какие-либо взаимодействия с атомом металла.

Комплексы с замещенными производными со связями B-S. Для SHзамещенного производного $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ был охарактеризован комплекс с рутением $[Ru(SB_{12}H_{11})(NH_3)_5] \cdot 2H_2O$, синтезированный по реакции $Cs_2B_{12}H_{11}SH$ с $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ в водном растворе. Атом рутения находится в искаженном октаэдрическом окружении, образованном атомами N пяти молекул NH₃ и атомом S заместителя [143].

При взаимодействии (o-C₆F₄Hg)₃ с полиэдрическим анионом B₁₂H₁₁SCN²⁻ были получены комплексы {(o-C₆F₄Hg)₃(B₁₂H₁₁SCN)}²⁻ и {[(o-C₆F₄Hg)₃]₂(B₁₂H₁₁SCN)}²⁻ [144]. Строение комплексов аналогично вышеописанным комплексам ртути с незамещенными дианионами [B₁₂H₁₂]²⁻ (см. рис. 54 [126]). Согласно данным РСА, комплекс {[(o-C₆F₄Hg)₃]₂(B₁₂H₁₁SCN)}²⁻ (рис. 57а) имеет строение клиновидного сэндвича, в котором анион B₁₂H₁₁SCN²⁻ располагается между плоскостями двух молекул (o-C₆F₄Hg)₃, и координирован с каждой из них за счет Зц2е связей HgHB и связей Hg-S. Длины связей Hg-H и Hg-B находятся в интервалах: 2.56-3.18 и 3.317(10)-3.546(11) Å, соответственно.

В работе [145] описаны синтез и строение комплексов Pb(II) с однозарядным замещенным производным [1-B₁₀H₉SMe₂]⁻ и гетероциклическими лигандами (L= Bipy, BPA). Комплексы состава {Pb(L)₂[1-B₁₀H₉SMe₂]₂} получали при взаимодействии водных растворов соответствующих замещенных *клозо*-боратов щелочных металлов и Pb(NO₃)₂ со спиртовым раствором гетероциклического лиганда. Комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



Рис. 57. Строение $(Bu_4N)_2\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{12}H_{11}SCN)\}$ (a), $\{Pb(Bipy)_2[1-B_{10}H_9SMe_2]_2\}$ (б).

В [146] авторами методом РСА определено строение $\{Pb(Bipy)_2[1-B_{10}H_9SMe_2]_2\}$ (рис. 57б). Установлено, что в дискретном комплексе окружение свинца образовано двумя молекулами бипиридила, которые образуют пятичленный хелатный металлоцикл, и двумя анионами [1-B₁₀H₉SMe₂]⁻; один из анионов при этом связан с атомом свинца(II) экваториальной гранью, другой – апикальной, не содержащей молекул заместителя. Расстояния Pb-B(H) находятся в пределах 3.24-3.55 Å. Таким образом, координационный полиэдр Pb(II) в комплексе $\{Pb(Bipy)_2[1-B_{10}H_9SMe_2]_2\}$ представляет собой искаженную квадратную пирамиду, в которой атомы азота двух молекул бипиридила располагаются в основании пирамиды.

Комплексы с замещенными производными со связями В-N. Авторами характеризованы комплексы золота, никеля и родия $Na[Au(PPh_3)(B_{12}H_{11}NH_2)]$, $Na_6[Ni(B_{12}H_{11}NH_2)_4]$ и MePPh_3[Rh(PPh_3)_2(B_{12}H_{11}NH_2)] (рис. 58), синтезированные при взаимодействии натриевой соли $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2-}$ с $[Au(PPh_3)Cl]$ и $[Ni(THF)_2Br_2]$, соответственно, а в случае родия – по реакции (MePPh_3)Na[B_{12}H_{11}NH_2] с $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ [147]. *Клозо*-додекаборатный анион в комплексах координируется к атомам металла через атом азота заместителя с образованием координации η^1 -(N) в случае комплекса золота, через атом N заместителя и BH-группу полиэдра в комплексе родия с образованием η^2 -(N,BH) координации, а в случае комплекса $Na_6[Ni(B_{12}H_{11}NH_2)_4]$ окружение никеля образуют два атома азота и две BH-группы от двух полиэдров, причем никель находится в плоско-квадратном окружении, реализуется η^2 -(N,BH) координация аниона ($B_{12}H_{11}NH_2$)²⁻.



Рис. 58. Строение комплексов золота, никеля и родия с анионом $[B_{12}H_{11}NH_2]^2$: Na₆[Ni(B₁₂H₁₁NH₂)₄] (a), Na[Au(PPh₃)[B₁₂H₁₁NH₂]] (б) и MePPh₃[Rh(PPh₃)₂[B₁₂H₁₁NH₂]] (в).

Примером комплекса с однозарядным замещенным производным *клозо*декаборатного аниона со связью B-N, полученный прямым взаимодействием (Et_3 NH)[1-B₁₀H₉(N₂)] с CuCl, является комплекс меди(I) [Et_3 NH][Cu(1-B₁₀H₉(N₂))₂] [148]. Методом РСА установлено (рис. 59а), что комплексный анион состоит из ионов меди(I), связанных по тетраэдру с двумя полиэдрическими однозарядными анионами [1-B₁₀H₉(N₂)]⁻ по ребру

B6-B10, апикального пояса полиэдра. Расстояния Cu–B(6) 2.184(9), Cu–B(10) 2.168(8) и Cu–H(6) 1.96, Cu–H(10) 1.99Å.



Рис 59. Анионная часть [*Et*₃NH][Cu(1-B₁₀H₉(N₂))₂] (a), Et₄N[(*PPh*₃)₂ClRuB₁₂H₁₂] (б).

В работе [145] описаны синтез и строение комплексов Pb(II) с однозарядным анионом [2-B₁₂H₁₁NEt₃]⁻ и гетероциклическими лигандами (L= Bipy, BPA). Комплексы {Pb(L)₂[2-B₁₂H₁₁NEt₃]₂} получали аналогично вышеописанным комплексам {Pb(L)₂[1-B₁₀H₉SMe₂]₂}. Комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Описан комплекс, при синтезе которого реакция комплексообразования сопровождается реакцией замещения. При взаимодействии $[Ru(Ph_3P)_3Cl_2]$ с солью $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ синтезирован комплекс $[(Ph_3P)_2ClRuB_{12}H_{11}NEt_3]$ (рис. 59б) [134], в котором координация аниона $B_{12}H_{11}NEt_3^-$ к атому металла осуществляется треугольной гранью икосаэдра с образованием $3u_2$ связей RuHB. Строение соединения аналогично вышеописанному комплексу с незамещенным *клозо*-додекаборатным анионом $Et_4N[(PPh_3)_2ClRu[B_{12}H_{12}]]$. Длины связей Ru-B составляют 2.27-2.48 Å.

Для однозарядного замещенного производного [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ эффективным методом получения комплексов является предварительное депротонирование моноаниона с образованием дианиона $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2-}$, который легко вступает в реакцию с металлом. При этом установлено, что амино-замещенное производное клозо-додекаборатного аниона может выступать в качестве внутрисферного лиганда. Так, для получения комплексов $Bu_3MeN[Ru(PPh_3)_2Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]$ $Bu_4N[Ru(dppb)Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]$ И (dppb = бис(дифенилфосфин)бутан) (рис. 60а,б) [147] первоначально проводилось депротонирование однозарядного аниона (B₁₂H₁₁NH₃)⁻ с использованием сильного основания Na[N(SiMe₃)₂], при этом образовывался дианион [B₁₂H₁₁NH₂]²⁻, который далее вступал в реакцию с [Ru(Ph₃P)₃Cl₂] или [Ru(dppb)(Ph₃P)Cl₂]. Кроме того, авторами [147] установлено, что натриевая соль полученного комплекса Na[Ru(PPh₃)₂Cl[B₁₂H₁₁NH₂]]

69

вступает в реакцию с монооксидом углерода, что приводит к получению комплекса $[Ru(PPh_3)_2CO[B_{12}H_{11}NH_2]]$ (рис. 67в), строение которого также установлено методом PCA. Обнаружено, что во всех трех комплексах борный остов связан с атомом металла через атом азота заместителя и два соседних атома водорода борного полиэдра с образованием двух RuHB связей, таким образом, реализуется η^3 -(N,BH,BH) координация с атомом заместителя и ребром икосаэдра. Расстояния Ru-N в описываемых трех комплексах составляют 2.186(2), 2.2177(19) и 2.211(4), соответственно, расстояния Ru-H и Ru-B не приводятся.



Рис. 60. Строение комплексов рутения Bu₃MeN[Ru(PPh₃)₂Cl[B₁₂H₁₁NH₂]] (a), Bu₄N[Ru(dppb)Cl[B₁₂H₁₁NH₂]] (б) и [Ru(PPh₃)₂CO[B₁₂H₁₁NH₂]] (в).

Получен ряд комплексных соединений металлов (кобальта, алюминия, железа) с фталоцианиновыми производными *клозо*-додекаборатного аниона [149]. Соединения были получены аналогичным образом: соль Cs[B₁₂H₁₁NH₃] восстанавливали до $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2^-}$ в ДМФА гидридом натрия (с выделением H₂), и в полученный раствор вводили галогенсодержащие фталоцианины соответствующих металлов. Затем образующиеся продукты пропускали через ионообменную смолу, что привело к выделению соответствующих натриевых солей, анионная часть которых описана на рис. 61. Синтезированные натриевые и цезиевые соли являются первыми водорастворимыми

фталоцианинами на основе *клозо*-додекаборатного аниона, практически неограниченно растворимые в воде, использование которых очень перспективно для целей борнейтронозахватной терапии раковых опухолей.



Рис. 61. Схематическое изображение комплексов с фталоцианиновыми производными *клозо*-додекаборатного аниона (M = Co, AlOH, Fe).

Обобщая данные, приведенные в этом разделе, необходимо подчеркнуть, что замещенные производные кластерных анионов бора также могут являться внутрисферными лигандами в координационной химии. При этом введение заместителя в кластерный анион бора приводит к снижению дентатности вплоть до отсутствия координации ацидолиганда через ВН–группы замещенного кластерного аниона с образованием связи между металлом и экзо-полиэдрическим заместителем.

I.6. Координационные соединения с экзо-полиэдрическими связями В-М

Эта группа соединений отличается от рассмотренных выше комплексных соединений тем, что атом металла фактически является заместителем в кластерном анионе бора и связан с борным остовом σ-связью М-В. Соединения этой группы легко идентифицируются по данным ¹¹В ЯМР-спектроскопии: ЯМР-спектры представляют собой спектры классических замещенных производных кластерных анионов бора.

Для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ путем высокотемпературной реакции в газовой фазе пентаборана-9 с NiCl₂ получено соединение никеля с дизамещенным производным $[B_{10}H_8Ni_2Cl_2]$ [150]. На основании ЯМР спектроскопии авторами делается вывод о строении полученного соединения: частицы NiCl замещают *экзо*-полиэдрические атомы водорода в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в двух экваториальных поясах кластера у противоположных атомов бора.

При взаимодействии тетрабутиламмониевой соли $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ с Sn Ph_2Cl_2 в ацетонитриле при 80°C образуется соединение [2-SnCl₂PhB₁₀H₉]²⁻ [151], которое может

быть выделено на ион-обменной колонке с использованием DEAE-целлюлозы. Методом PCA было определено строение соединения $(Ph_4P)_2[2-SnCl_2PhB_{10}H_9]$, представленное на puc. 62a. Расстояние Sn-B(2) составляет 2.182(6) Å.



Рис. 62. Строение (*Ph*₄P)₂[2-SnCl₂*Ph*B₁₀H₉] (a), [1-(Au(Ph₃P))₃B₁₀H₉] (б).

К комплексам с прямой связью металл-бор относится и выделенное нами ранее соединение золота [1-(Au(Ph₃P))₃[B₁₀H₉]] [56], полученное при взаимодействии [Au(Ph₃P)Cl] с [Ag₂[B₁₀H₁₀]] в системе ацетонитрил/бензол. Ядром комплекса является треугольный фрагмент Аи₃. Каждый атом Аи в металла-кластере связан с двумя другими атомами Au, атомом фосфора молекулы Ph₃P и апикальным атомом B(1) полиэдрического аниона [B₁₀H₉]⁻ (рис. 62б). Длины связей составляют: Au-Au 2.7946-2.8504(9), Au-P 2.253-2.281(3), Au-B(1) 2.235-2.262(14) Å. Расстояние от атома B(1) до плоскости Au₃ равно 1.548 Å, что сопоставимо с расстоянием от атома Au(I) до грани B_3 в вышеописанном комплексе [Au₂(µ-bis-η³-[B₆H₆])(Ph₃P)₂] [106] - 2.10 Å. Один из атомов Au в комплексе [1-(Au(Ph₃P))₃B₁₀H₉] образует дополнительную 3ц2э-связь с атомами B(2) и H(2): Au(3)-B(2) 2.718(14), Au(3)-H(2) 2.52 Å, угол B(2)H(2)Au(3) 88°. Возможность образования связи 3ц2э обусловлено относительным расположением треугольного кластера Au₃ над квадратом B(2)-B(3)-B(4)-B(5), при котором только один из атомов золота оказывается приближенным к атому бора B(2). Таким образом, в комплексе [1-(Au(Ph₃P))₃B₁₀H₉] связь M-B_nH_n²⁻ осуществляется в результате прямого взаимодействия апикального атома бора с тремя атомами золота по η^3 -типу.

Для *клозо*-додекаборатного аниона к настоящему времени получены только ртуть-производные додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона, в которых полиэдрический борный каркас остается неизменным, а атомы ртути связаны с атомами бора *эк*зо-полиэдрическими связями В-М. Получение замещенных *клозо*-додекаборатов, содержащих связи бор-ртуть, открыло новый раздел в химии производных полиэдрического *клозо*-бороводородного аниона [В₁₂Н₁₂]²⁻, где атомы бора связаны с
атомами ртути σ-связью и реакция меркурирования является реакцией электрофильного замещения. Практически на настоящий момент получены и охарактеризованы производные со степенями замещения 1-4, 6, 9, 12 [152].

Первое сообщение о получении ртуть-замещенных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ относятся к 1988 г. [153]. Авторы описали синтез и некоторые физико-химические свойства моно- и дизамещенных производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}HgBr]$ и $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{10}(HgBr)_2]$. Авторами отмечается высокая прочность σ -связи, которой связаны атомы бора и ртути.

Позднее, в работе [152] изучено взаимодействие *клозо*-додекаборатов щелочных и целочноземельных металлов с *бис*-трифторацетатом ртути в качестве меркурирующего агента. Сообщается о получении следующих солей с разной степенью замещения водорода в полиэдрическом анионе: $M_2[B_{12}H_{12-n}X_n]$ ($M = Li^+$, Na^+ , n = 2-4; Cs^+ , n = 1-3); $x = HgCF_3COO^-$). Исследование ИК-спектров синтезированных соединений показало, что положение и интенсивность полосы поглощения валентных колебаний B-H связей зависит от степени замещения n, причем интенсивность полосы с ростом числа заместителей уменьшается.

В работе [154] те же авторы сообщают о получении меркуропроизводных *клозо*додекаборатного аниона с органическими катионами: $Cat_2[B_{12}H_{12-n}X_n]$ ($Cat = (Me_4N)^+$, $n = 2, 6, 9, {}_{12}$; $(Et_3NH)^+$, n = 2, 3, 6, 9, 12; $(Me_3PhN)^+$, n = 1-3, 9, 12). Как видно, степень замещения водорода на ртуть в случае исходных солей с ониевыми катионами заметно выше, приводятся и полностью замещенные производные. Степень замещения водорода в анионе $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ на ртуть зависит от следующих факторов: катиона исходного *клозо*додекабората, растворителя, реакционной среды и мольного соотношения исходных реагентов. Так, меркурирование *клозо*-додекаборатов щелочных металлов более успешно идет в водной среде. Меркурирование *клозо*-додекаборатов с органическими катионами проходит в органическом растворителе более полно, вплоть до замещения всех двенадцати атомов водорода на группы HgCF₃COO⁻ [152, 154].

I.7. Координационные соединения, образующие единый п-вершинный металлоборановый кластер

Известны реакции анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с соединениями переходных металлов, сопровождающиеся внедрением атома металла в полиэдрическую систему с образованием металлоборанов [155–160]. В них атомы металлов наравне с борными атомами участвуют в образовании полиэдрического каркаса. Принципиально структуру этих соединений можно рассматривать как координационные соединения, в которых катионы металлов выступают в роли центральных атомов, а бороводородные фрагменты – лигандов. Достаточно широкий круг исходных кластерных анионов и возможность внедрения более одного атома металла приводит к большому разнообразию образующихся продуктов, которые находятся за рамками настоящего обзора. В качестве примеров можно привести реакции полиэдрического расширения, в которых участвуют *клозо*-гекса- и декаборатные анионы.

Взаимодействие $[(\eta^5-C_5H_5)Ni(CO)_2]$ с $(R_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ в растворе ацетонитрилдиметоксиэтан приводит к образованию соединения $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2[B_{10}H_{10}]]$ [160]. Основу соединения составляет икосаэдр Ni₂B₁₀, причем оба атома никеля связаны между собой связью Ni-Ni. Известно аналогичное соединение и с кобальтом $[(\eta^5-C_5H_5)_2Co_2[B_{10}H_{10}]]$, а также смешанный комплекс $[(\eta^5-C_5H_5)_2NiCo[B_{10}H_{10}]]$ [161].

В реакции полиэдрического расширения способен вступать и анион $[B_6H_6]^{2-}$ (или его протонированная форма $[B_6H_7]^-$) с образованием металлоборанов, содержащих в остове шесть атомов бора [162, 163]. Так, при взаимодействии $(R_4N)_2B_6H_6$ (или $R_4NB_6H_7$) с никелеценом Ni $(C_5H_5)_2$ синтезированы два металлоборана с одним и с тремя атомами никеля в остове. Первый из них, $(Bu_4N)[(\eta^5-C_5H_5)NiB_6H_6]$ [162], содержит комплексный анион в виде пентагональной бипирамиды, второе соединение представляет собой девятивершинный *клозо*-металлоборан (Bu_4N) $[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]$ [163], содержащий три атома никеля. Рентгеноструктурное исследование девятивершинного никелеборана (Bu_4N) $[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]$ [163] показало (рис. 63), что анион $[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$ имеет структуру трехшапочной тригональной призмы, близкую к структуре аниона $B_9H_9^{2-}$, с учетом замены трех шапочных атомов бора на атомы никеля, то есть шесть атомов бора образуют треугольную призму, а три атома никеля занимают шапочные положения. Заслуживает внимания и тот факт, что данный никелеборан не подчиняется правилу Уэйда, согласно которому наличие 22 (2n+4) остовных электрона обусловливает *нидо*структуру аниона. В данном случае более выгодной оказывается *клозо*-конфигурация трехшапочной тригональной призмы, так как в этом случае все атомы бора имеют координационное число шесть, а все атомы никеля - координационное число пять, что отвечает правилу Уильямса. *Клозо*-структура оказывается в этом случае также предпочтительнее и с точки зрения более высокой симметрии.



Рис. 63. Строение анионной части комплекса $(Bu_4N)[(\eta^5-C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6].$

І.8. Соли и комплексы с димерным кластерным анионом бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ обладает способностью в присутствии окислителей подвергаться окислительной димеризации и плавно переходить в димерный кластерный анион $[trans-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$. Анион $[trans-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ образуется в результате окислительно-восстановительной реакции при окислении *клозо*-декаборатного аниона солями железа(III) или церия(IV) в воде [164-166]. Эта реакция весьма удобна, т.к. исходная соль (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] растворима в воде, а образующаяся соль (Et₃NH)₂[*trans*-B₂₀H₁₈] в воде не растворяется и выпадает в осадок из реакционного раствора (Схема 1).



 $2[closo-B_{10}H_{10}]^{2-} \rightarrow [trans-B_{20}H_{18}]^{2-} + 2H^{+} + 4e^{-}$

Схема 1. Окисление аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с образованием $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$.

Анион $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ способен к перегруппировке в другие изомеры: $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ [167] и $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-}$ [168]. Все они отвечают формуле $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и различаются пространственным расположением двух десятивершинных борных кластеров друг относительно друга. Строение всех трех изомерных форм димерного кластера и их взаимные перегруппировки представлены на схеме 2.



Схема 2. Переходы между тремя изомерными формами аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

Окисление *клозо*-декаборатного аниона приводит к получению только *trans*-формы аниона. *Iso*-изомер может быть получен при облучении раствора $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ацетонитриле УФ-излучением [167]. Третий изомер, $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-}$, получается при окислении предварительно восстановленного тетра-аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{4-}$ трихлоридом железа [168], который в свою очередь образуется при взаимодействии $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ с натрием в жидком аммиаке [169].

Помимо основного продукта [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ в результате окисления *клозо*декаборатного аниона под действием различных окислителей наблюдается образование побочных продуктов: замещенных производных [B₁₀H₄Cl₆]²⁻ и B(OH)₃ при использовании KClO₃, [B₂₀H₁₈NO]³⁻ в случае использования Fe(NO)₃·9H₂O, [B₁₀H₇Cl₃]²⁻ и [B₁₀H₈Cl₂]²⁻ при использовании FeCl₃·6H₂O [170]. Наиболее оптимальные условия для проведения синтеза [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ является использование хлорида железа(III), окисление в течение 1 часа при температуре 60°С. При этом выход [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ составляет около 80%, а образование побочных продуктов минимально.

Несмотря на то что три изомерные формы димерного кластерного аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ были открыты более 50 лет назад, сведения об их реакционной способности в литературе ограничены. Некоторые свойства *trans-* и *cis-*анионов в реакциях нуклеофильного замещения терминальных атомов водорода описаны в небольшом обзоре [169].

Координационные свойства аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ остаются практически неизученными. В литературе описаны две структуры комплексов с внешнесферными анионами [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻: комплекс марганца(II) с бипиридилом [Mn(Bipy)₃][B₂₀H₁₈] [171] и железа(II) с циклопентадиенильным лигандом [$CpFe(Cp-CH_2-NMe_2Et_2)$][$trans-B_{20}H_{18}$] [172] (Рис. 64). Оба комплекса получены по обменной реакции при взаимодействии соли [$trans-B_{20}H_{18}$]²⁻ с солями соответствующего металла в присутствии дополнительного лиганда. Полученные данные указывают на принципиальную возможность использования димерного аниона [$B_{20}H_{18}$]²⁻ для синтеза координационных соединений с металлами, и подбор подходящего металла может привести к синтезу комплексов с координированным кластерным анионом бора.



Рис. 64. Строение [*Cp*Fe(*Cp*-CH₂-NMe₂*Et*₂)][*trans*-B₂₀H₁₈].

Из представленных данных очевидно, что в химии координационных соединений кластерных анионов бора имеется ощутимый пробел, относящийся к комплексам димерного аниона [B₂₀H₁₈]²⁻.

I.9. Заключение по обзору литературы

Представленные в литературном обзоре данные показывают, насколько разнообразна координационная химия кластерных анионов бора. Анализируя представленные данные, видно, что эта область знаний исследована фрагментарно. Для клозо-декаборатного [B₁₀H₁₀]²⁻ и клозо- $[B_{12}H_{12}]^{2}$ додекаборатного анионов проведено систематическое исследование координационной способности в реакциях комплексообразования меди(I) и серебра(I) в отсутствие дополнительных лигандов и показана возможность синтеза комплексов двух типов - $Cat[MB_nH_n]$ и $[M_2B_nH_n]$. В случае трифенилфосфиновых комплексов с клозо-декаборатным анионом показана возможность синтеза координационных изомеров, связанных с различным расположением атомов металла вокруг кластерного аниона бора. В остальном, в литературе присутствуют разрозненные сведения о синтезе комплексов металлов с кластерными анионами бора и некоторыми их замещенными производными в присутствии конкурентоспособных органических лигандов. Поведение производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования остаётся практически неизученным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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: реакции обмена лигандами

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6–12) – уникальные объекты в химии координационных соединений. В этих соединениях присутствуют электрон-дефицитные трехцентровые двухэлектронные (3ц2э) связи, но имеется избыточная делокализованная электронная плотность. Это определяет свойства кластерных анионов бора – они могут присоединять к себе нуклеофилы, образуя огромное количество разнообразных замещенных производных [172], и при этом сами могут выступать в роли внутрисферных лигандов образуя различные связи между кластерным анионом бора и металлом либо играть роль противоионов, участвуя в специфических взаимодействиях с молекулами органических лигандов, растворителей или органическими катионами.

В 2009 году Малинина Е.А. в своей диссертационной работе [173] представила концепцию образования координационных соединений кластерных анионов бора [B_nH_n]²⁻ (n = 10, 12): кластерные анионы бора были отнесены к мягким основаниям, так что образование комплексов меди(I), серебра(I) и свинца(II) с внутрисферными кластерными анионами бора объяснялось предпочтительным взаимодействием мягких оснований (борных кластеров) с мягкими кислотами (перечисленные металлы), согласно принципу Пирсона. Такой подход к химии координационных соединений объясняет невозможность конкуренции кластерных анионов бора с другими органическими лигандами при образовании комплексов с жесткими кислотами (металлами в высоких степенях окисления): в таких комплексах кластеры бора являются противоионами, а лигандами выступают другие молекулы, присутствующие в реакционных растворах.

В настоящей работе проведен анализ реакционной способности десятивершинного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в сравнении с его производными $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов. *Клозо*-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ выделяется среди других кластерных анионов бора в первую очередь за счет своей геометрии и разнообразия химических свойств. С одной стороны, этот анион достаточно стабилен, чтобы можно было нарабатывать необходимое для синтезов количество, с другой – он является

высокореакционноспособным, и реакции комплексообразования могут сопровождаться другими процессами с участием *клозо*-декаборатного аниона, которые рассмотрены ниже.

Анализируя геометрию *клозо*-декаборатного аниона, видно, что в остове присутствуют апикальные атомы бора с координационным числом 5 (4 атома бора и атом водорода) и экваториальные атомы бора с координационным числом 6 (5 атомов бора и 1 атом водорода). Максимальное КЧ атома бора равно 7 и реализуется в ундекагидро-*клозо*ундекаборатном анионе $[B_{11}H_{11}]^{2-}$, что указывает на принципиальную возможность всех атомов бора в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ участвовать в координации к металлам.

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2}$ обладает восстановительными свойствами; он стабилизирует низкие степени окисления металлов в комплексных соединениях. Впервые это было изучено при получении анионных комплексов Cat[Cu[B₁₀H₁₀]] в воде исходя из солей меди(II). При этом кластерный анион бора частично деградирует до боратов.

Реакции комплексообразования с участием клозо-декаборатного аниона могут процессов. Помимо собственно сопровождаться целым рядом реакций комплексообразования, т.е. реакции обмена лигандами в реакционном растворе, в результате которых можно ожидать получение комплексов с внутрисферными кластерными анионами бора, могут также протекать окислительно-восстановительные взаимодействия с участием атомов металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления кобальт). Результатом протекающих окислительно-(медь, железо, восстановительных реакций являются комплексы металлов в различных степенях окисления, в том числе смешанновалентные соединения металлов.

Другое свойство *клозо*-декаборатного аниона – способность участвовать в реакциях замещения экзо-полиэдрических атомов водорода с образованием замещенных производных. Реакционная способность *клозо*-декаборатного аниона и склонность участвовать в реакциях замещения может приводить к получению *замещенных производных клозо-декаборатного аниона* с экзо-полиэдрическими связями B-X (X функциональная группа лиганда L), где в качестве заместителя X могут быть молекулы используемых лигандов L.

Варьирование лигандов и металлов-комплексообразователей предоставляет широкие возможности для синтеза разнообразных соединений. Катионы используемых металлов могут подвергаться процессу *гидролиза*, а лиганды L могут *протонироваться* в условиях реакции и образовывать в растворе катионы LH^+ или LH_2^{2+} , которые приводят к получению катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора.

Варьирование условий реакций (растворитель, температура процесса, порядок приливания реагентов, соотношение реагентов) также может влиять на ход протекающих

процессов комплексообразования, замещения, ОВР, приводя к получению продуктов различного состава и строения.

Объекты настоящего исследования, кластерные анионы бора, предоставляют широкую возможность для сравнительного исследования и анализа реакционной способности. Анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2}$ по сравнению с исходным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2}$ имеет гораздо больший вес при практически том же объеме и заряде, $[B_{20}H_{18}]^{2}$ имеет в два раза больший размер при одинаковом заряде. Проводя реакции комплексообразования в аналогичных условиях с *клозо*-декаборатным анионом и его производными можно обнаружить влияние природы каждого из анионов на реакции комплексообразования, протекающие в реакционных растворах.

При образовании комплексных соединений с внутрисферными кластерными анионами бора в основном реализуются трехцентровые связи МНВ. Дентатность кластерных анионов в комплексах с металлами можно рассматривать как число ВН групп кластера, участвующих в образовании связей с металлом, так что потенциально максимальное значение дентатности кластерного аниона бора будет равно количеству атомов бора в кластере, по которым возможна координация (10 для десятивершинного *клозо*-декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻, 18 для двадцативершинного [*trans*-B₂₀H₁₈] и 16 для двадцативершинного [*iso*-B₂₀H₁₈]).

Варьирование таких факторов, как металл-комплексообразователь, наличие конкурентоспособных мягких оснований, наличие заместителя в борном остове, соотношение реагентов, условия проведения реакций позволяют синтезировать комплексы с различными типами связей металла с кластером бора. При этом ввиду геометрии десятивершинного кластера и его производных (наличие апикальных и экваториальных атомов бора) может наблюдаться специфическая *позиционная изомерия* образующихся комплексов, связанная с положением атомов металлов вокруг объемных кластерных анионов бора. Тенденция к образованию многоцентровых *специфических взаимодействий* В-Н...Н-Х между ВН-группами кластерного аниона бора и CH-, OH-, NH-группами катионов, других лигандов или молекул растворителя, наблюдающихся в солях и комплексах с *клозо*-бороводородными анионами, обусловлена природой кластерных анионов бора. Следует отметить тенденцию полностью хлорированного аниона [В₁₀Cl₁₀]²⁻ также образовывать аналогичные специфические контакты Cl...Н-Х и Cl...Х. Благодаря этим связям в кристаллах могут возникать супрамолекулярные ансамбли, вносящие вклад в формирование элементарной ячейки соединения.

В литературе имеются сведения о реакционной способности декагидро-*клозо*декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ и додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ в

реакциях комплексообразования [2, 4, 6, 174]. Установлено, что в отсутствие других лигандов кластерные анионы бора склонны образовывать полимерные анионные комплексы с атомами меди(I) и серебра(I) общей формулы {Cat[M[B_nH_n]]} (M = Cu, Ag; n = 10, 12). Кроме того, получены несколько примеров биядерных комплексов меди(I) и серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом [M₂L₄[B₁₀H₁₀]] (M = Cu, Ag; L = Ph₃P). Для полностью хлорированного аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻ описан синтез комплексов урана, платины(II), кобальта(II) и никеля(II) с внешнесферным кластерным анионом [B₁₀Cl₁₀]²⁻, которые были охарактеризованы косвенными методами (ИК-спектроскопия, элементый анализ).

Для димерного кластерного аниона бора в литературе описаны два комплекса, $[CpFe(Cp-CH_2-NMe_2Et_2)][trans-B_{20}H_{18}]$ $[Mn(Bipy)_3][trans-B_{20}H_{18}].$ И Отсутствие В литературе внутрисферных комплексов с димерным кластером бора объясняется ограниченным набором металлов-комплексообразователей. Описанные выше катионы Mn²⁺ и Fe²⁺, классические металлы-комплексообразователи, с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [20] относятся к кислотам промежуточной группы, что объясняет образование координационных связей с дополнительными лигандами (Bipy или Cp), тогда как $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ остается во внешней сфере. Аналогичная ситуация наблюдается и для родительского клозо-декаборатного аниона: с указанными металлами анион $[B_{10}H_{10}]^{2}$ - находится исключительно во внешней сфере. Между тем, с металлами, относящимися к мягким кислотам, такими как медь(I), серебро(I) и свинец(II), клозо-декаборатный анион образует внутрисферные комплексы. Таким образом, реакционную способность димерного аниона [B₂₀H₁₈]²⁻ целесообразно сравнить с реакционной способностью прародителя – клозо-декаборатного аниона в аналогичных реакциях.

Целью работы является создание фундаментальных основ процессов комплексообразования с участием декагидро-*клозо*-декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ и его $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и производных $[B_{20}H_{18}]^{2}$ В зависимости от природы металлакомплексообразователя и типа лигандов. В работе изучена реакционная способность декагидро-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и его производных $[B_{10}H_9Cl]^{2}$, [B₁₀Cl₁₀]²⁻, [B₂₀H₁₈]²⁻ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов. таких как трифенилфосфин Ph₃P, 2,2'-бипиридил (Bipy), 2,2'-бипиридиламин (BPA), 1,10-фенантролин (Phen), 1,2-диаминобензол (DAB), фенантридин (5NPhen), аммиак NH₃, производных бензимидазола.

Строение некоторых N-лигандов, используемых в работе, представлено на рис. 65.



Рис. 65. Строение некоторых азагетероциклических лигандов, использованных в работе.

В качестве металлов-комплексообразователей были выбраны медь(I), серебро(I), золото(I), свинец(II), которые относятся к мягким кислотам, и для сравнения медь(II), золото(III), железо(II)/(III), кобальт(II)/(III) и никель(II), относящиеся в зависимости от степени окисления к кислотам промежуточной группы или жестким кислотам по Пирсону. Использование меди, золота, кобальта железа И В реакциях особенно комплексообразования интересно ввиду возможности существования соединений этих металлов в нескольких степенях окисления. В свою очередь, клозодекаборатный анион способен принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) в качестве восстановителя, а проведение реакций на воздухе может приводить к окислению металлов до более высоких степеней окисления под действием кислорода воздуха либо восстановлению металлов под действием кластерных анионов бора.

Протекающие в реакционных растворах процессы, сопровождающие реакции комплексообразования или превалирующие над ним, описаны в Главе III. В настоящей главе описаны реакции комплексообразования, которые не сопровождаются другими процессами и включают в себя исключительно процесс обмена внутрисферными или внешнесферными лигандами.

II.1. Реакции комплексообразования железа(II), кобальта(II) и никеля(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

Изучение реакций комплексообразования железа(II), кобальта(II) и никеля(II) показало, что строение образующихся комплексов зависит от координационного окружения атома металла(II) в реакционном растворе. В качестве органических лигандов L использовали азагетероциклические лиганды BPA, Bipy, Phen, а также производные бензимидазола. Реакции проводили в органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА) и воде. При проведении реакций комплексообразования следует учитывать, что в отсутствии органических лигандов L молекулы растворителей могут достраивать координационную сферу металла и выступать в качестве лигандов.

II.1.1. Комплексы железа(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

Изучение процессов комплексообразования железа(II) с кластерными анионами бора в присутствии органических лигандов показало, что строение образующихся соединений зависит от природы используемых лигандов L.

Взаимодействие солей железа(II) (сульфата, хлорида) с трехкратным избытком лиганда *2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина* в воде или органических растворителях (этиловый спирт, ДМФА, ацетонитрил и т.д.) приводит к образованию в реакционном растворе катионных комплексов железа(II) с соответствующими лигандами [FeL₃]²⁺:

$$Fe^{2+} + 3 L \rightarrow [FeL_3]^{2+} (L = Bipy или Phen)$$

Эта реакция хорошо изучена для водного раствора и используется для качественного и количественного определения ионов железа(II) в воде. Образование комплексов $[FeL_3]^{2+}$ очень легко контролировать, т.к. они придают реакционному раствору характерную красную окраску (оранжево-красную в случае Phen и малиновую в случае Bipy).

Образование трис-хелатных катионных комплексов $[FeL_3]^{2+}$ в воде и органических растворителях с соответствующим противоионом $[FeL_3]Cl_2$ (L = Bipy (6), Phen (7)); $[FeL_3]SO_4$ (L = Bipy (8), Phen (9)) происходит независимо от соотношения металл:лиганд ввиду высокой стабильности этого катионного комплекса. Из реакционного раствора выпадают комплексы с соответствующими противоионами, которые содержат молекулы кристаллизационной воды. Согласно данным PCA, в кристаллах $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot EtOH \cdot 5H_2O$ (7 · EtOH · 5H_2O) и $[Fe(Bipy)_3]SO_4 \cdot 7.5 H_2O$ (8 · 7.5 H_2O) (рис. 66) присутствуют разветвленные водородные связи между молекулами воды и хлорид- или сульфат-ионами.



Рис. 66. Строение [Fe(Phen)₃]Cl₂·EtOH·5H₂O (а) и [Fe(Bipy)₃]SO₄·7.5 H₂O (б).

Добавление к реакционному раствору, содержащему $[FeL_3]^{2+}$, солей *клозо*декаборатного аниона или его перхлорированного производного, приводит к синтезу комплексов $[FeL_3][B_{10}H_{10}]$ или $[FeL_3][B_{10}Cl_{10}]$ (L = Bipy, Phen) с высоким выходом, так что протекает реакция обмена противоионами:

$$\operatorname{Fe}^{2+} + 3L \rightarrow [\operatorname{Fe}L_3]^{2+}$$

 $[\operatorname{FeL}_3]^{2+} + [\operatorname{An}]^{2-} \to [\operatorname{FeL}_3][\operatorname{An}]$

 $(L = Bipy или Phen; An = [B_{10}H_{10}]^{2-}, [B_{10}Cl_{10}]^{2-}, [B_{20}H_{18}]^{2-}).$

Образование комплексов [FeL₃][B₁₀H₁₀] (**45**: L = Bipy, **46**: L = Phen), [FeL₃][B₁₀Cl₁₀] (**49**: L = Bipy, **50**: L = Phen), [FeL₃][B₂₀H₁₈] (**53**: L = Bipy, **54**: L = Phen) наблюдается независимо от растворителя (воды, ацетонитрила, DMF). Ряд комплексных соединений был охарактеризован методом PCA. Строение соединений с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ представлено на рис. 67 и 68. Соединения построены из катионных комплексов [FeL₃]²⁺, кластерных анионов бора и молекул растворителя.

Комплекс $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2 CH_3CN \cdot H_2O$ (рис. 68б) содержит по три кристаллографически независимых катиона и аниона; в комплексе $[Fe(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 0.88 CH_3CN \cdot 0.12 H_2O$ (рис. 68в) одна из трех координированных молекул фенантролина разупорядочена по трем позициям. Кластерные анионы бора образуют внешнюю сферу комплексов.



Рис. 67. Строение комплексов [Fe(Phen)₃][B₁₀H₁₀] · 3DMF (a), [Fe(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] (б).



Рис. 68. Строение комплексов [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · CH₃CN (a) (молекула CH₃CN не показана), [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2 CH₃CN · H₂O (б), [Fe(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] · 0.88 CH₃CN · 0.12 H₂O (в), [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2 Bipy · CH₃CN (г).

В отличие от комплексов железа с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, которые остаются в растворе и выпадают в виде кристаллов, комплексы *железа(II)* с димерным кластером [FeL₃][*trans*-B₂₀H₁₈] мгновенно выводятся из раствора в виде порошка с практически количественным выходом.

 $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}] + [\text{FeL}_3]^{2+} \xrightarrow{CH_3CN} [\text{FeL}_3][trans-\text{B}_{20}\text{H}_{18}] (L = \text{Bipy, Phen})$

Образующиеся комплексы [FeL₃][B₂₀H₁₈] (**53**: L = Bipy, **54**: Phen) не растворяются в органических растворителях (ацетонитриле, нитрометане, этиловом спирте, ДМФА). Комплекс с Вipy удалось растворить в растворе Bipy в ацетонитриле. Из раствора были получены кристаллы соединения [Fe(Bipy)₃][B₂₀H₁₈]·Bipy·2CH₃CN, которое представляет собой клатрат, содержащий молекулу Bipy (рис. 69). Катионная часть комплекса представляет собой [Fe(Bipy)₃]²⁺, анион [B₂₀H₁₈]²⁻ выступает в качестве противоиона.



Рис. 69. Строение комплекса [Fe(Bipy)₃][$B_{20}H_{18}$]·Bipy·2CH₃CN.

Следует еще раз подчеркнуть, что соотношение лиганда к металлу не влияет на состав образующихся комплексов. Варьирование соотношение лиганда к металлу или растворителя не позволяет изменить координационную сферу железа(II).

В случае использования в качестве лиганда *BPA*, из водного раствора образуются комплексы [Fe(BPA)₂(H₂O)₂]An (**59**: An = $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$: **60**: $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$). Эти соединения выделяются из реакционного раствора независимо от соотношения металл : лиганд, трехкратный избыток лиганда не приводит к синтезу комплексов [FeL₃]An (L = BPA). Это указывает на большую устойчивость комплекса [Fe(BPA)₂(H₂O)₂]²⁺ по сравнению с комплексом [Fe(BPA)₃]²⁺ в водном растворе. В данном случае очевидно влияние природы лиганда на процесс комплексообразования. Согласно данным PCA и ИК-спектроскопии, кластерные анионы бора играют роль противоионов.

Строение соединения [Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀]·3H₂O (**59**·3H₂O) определено методом PCA (рис. 70). В соединении молекулы воды вместе с двумя молекулами BPA входят во внутреннюю координационную сферу. Кластерный анион бора находится во внешней сфере.



Рис. 70. Фрагмент структуры [Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] · 3 H₂O.

II.1.2. Комплексы кобальта(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$

При проведении реакций комплексообразования кобальта(II) в присутствии органических лигандов L установлено, что *соотношение металл : лиганд влияет* на состав и строение образующихся продуктов реакций, в отличие от комплексов железа(II), где соотношение лигандов не влияло на строение образующихся комплексов.

Первоначально было изучено взаимодействие хлорида кобальта с 1,10фенантролином в ацетонитриле при соотношении реагентов 1:1, 1:2 и 1:3. Обнаружено, что продукты реакции четко зависят от соотношения реагентов в реакционной смеси. В случае эквимолярного количества Phen из реакционного раствора выпадает биядерный комплекс кобальта [Co₂(Phen)₂Cl₄] голубого цвета, при двукратном – биядерный комплекс кобальта [Co₂(Phen)₄Cl₂]Cl₂ розового цвета, при трехкратном – моноядерный трисхелатный комплекс кобальта [Co(Phen)₃]Cl₂ желтого цвета, согласно схеме:

+ 1 Phen →
$$\frac{\frac{1}{2} [Co_2(Phen)_2Cl_4] (16)}{голубой}$$
CoCl₂ + 2 Phen →
$$\frac{\frac{1}{2} [Co_2(Phen)_4Cl_2]Cl_2 (17)}{розовый}$$
+ 3 Phen →
$$\frac{[Co(Phen)_3]Cl_2 (18)}{желтый}$$

Комплекс [Co₂(Phen)₂Cl₄] (**16**) голубого цвета мгновенно выпадает из реакционного раствора при сливании реагентов в виде порошка. Данные ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также цвет соединения соответствуют данным, описанным для известного комплекса [Co(Phen)₂(μ -Cl)₂CoCl₂] [175], строение которого определено методом PCA. В комплексе один атом кобальта находится в октаэдрическом окружении, образованном двумя молекулами Phen и двумя хлорид-ионами, а второй – в тетраэдрическом, образованным четырьмя атомами хлора (два концевых и два мостиковых). Два атома хлора являются мостиками и связывают атомы металла друг с другом. Положение всех атомов хлора во внутренней координационной сфере подтверждается тем, что добавление водного AgNO₃ к раствору комплекса в системе ДМФА/H₂O не приводит к образованныю осадка AgCl.

Строение $[Co_2(Phen)_4Cl_2]Cl_2$ (17) можно предположить на основании данных элементного анализа (соотношение Phen к металлу равно 2:1), а также того, что при добавлении расчетного двукратного избытка AgNO₃ к реакционному раствору,

содержащему предполагаемое соединение $Co(Phen)_2Cl_2$, только половина серебра переходит в AgCl. Кроме того, в литературе известны соединения $[Co_2(Phen)_4Cl_2][PF_6]\cdot Et_2O$ [176] и полимерный иодокупрат $[Co_2(Phen)_4Cl_2][Cu_9I_{11}H_2O]_n$ [177], содержащие катион $[Co_2(Phen)_4Cl_2]^{2+}$; оба соединения розового цвета, как и комплекс предполагаемого строения $[Co_2(Phen)_4Cl_2]Cl_2$, что свидетельствует об аналогии в строении.

Методом РСА (рис. 71) установлено строение соединения [Co(Phen)₃]Cl₂·H₂O (**18**·H₂O), полученного при трехкратном избытке Phen по отношению к металлу. Согласно полученным данным, комплекс состоит из катионов [Co(Phen)₃]²⁺ и хлорид-ионов. В кристалле наблюдается разветвленная цепь водородных связей между молекулами воды и хлорид-ионами.



Рис. 71. Строение комплекса [Co(Phen)₃]Cl₂·7.5H₂O: а) строение комплексного катиона [Co(Phen)₃]²⁺; б) водородные связи в структуре.

Исследование реакций комплексообразования кобальта(II) с фенантролином и *клозо*декаборатным анионом показало, что **соотношение реагентов влияет** на состав и строение образующихся продуктов.

Взаимодействие хлорида кобальта с *клозо*-декаборатом триэтиламмония и *трехкратным избытком фенантролина Phen* в ацетонитриле и ДМФА приводит к образованию желтого реакционного раствора, из которого выпадают кристаллы комплекса [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] (**48**) желтого цвета. Аналогичные *трис*-хелатные комплексы образуют анионы $[B_{20}H_{18}]^2$ и $[B_{10}Cl_{10}]^2$. Реакция протекает согласно схеме:

 $(Et_3NH)_2[An] + CoCl_2 + 3 Phen \rightarrow [Co(Phen)_3][An]$

48: An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$; **51**: An = $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$; **56**: An = $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

Строение комплексов **48** и **51**, установленное методом PCA, представлено на рис. 72. Комплексы построены из катионов $[Co(Phen)_3]^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Кластерные анионы бора образуют внешнюю сферу комплексов.



Рис. 72. Строение комплексов [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] (a), [Co(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀]·2CH₃CN (б), и [Co(Bipy)₃][B₁₀H₁₀]·CH₃CN (в). Молекулы растворителей не показаны.

Следует отметить простоту методик синтеза комплекса $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ и их получение в виде кристаллов, пригодных для PCA. Синтез соединения предполагаемого строения $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]\cdot 2H_2O$, описанный в [90, 91], проводился в водном растворе и включал несколько стадий: получение *клозо*-декаборатной кислоты из $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, взаимодействие полученной кислоты с карбонатом кобальта с образованием *клозо*-декабората гексааква-кобальта(II) $[Co(H_2O)_6][B_{10}H_{10}]$ и, наконец, его взаимодействие с этанольным раствором трехкратного избытка лиганда, что приводило к моментальному количественному осаждению $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]\cdot 2H_2O$ в виде осадка, который исключает возможность получения монокристаллов.

Аналогичные *mpuc*-хелатные комплексы образуются при взаимодействии солей коастерных анионов бора с *трехкратным избытком Bipy* в присутствии CoCl₂ согласно схеме:

 $(Et_3NH)_2[An] + CoCl_2 + 3 Bipy \rightarrow [Co(Bipy)_3][An]$

47: An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$; **52**: An = $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$; **55**: An = $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

Методом РСА установлено строение комплекса [Co(Bipy)₃][B₁₀H₁₀]·CH₃CN, фрагмент структуры представлен на рис. 72в.

Добавление солей перхлорированного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ или димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ к реакционному раствору, содержащему *двукратный избыток Phen* по отношению к кобальту, привело к получению биядерных комплексов кобальта с класетрными анионами бора во внешней сфере (рис. 73), которые быстро выпадают из реакционного раствора в виде кристаллов розового цвета.

 $(Et_3NH)_2[An] + CoCl_2 + 2 Phen \rightarrow [Co_2(Phen)_4Cl_2][An]$

61: An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$; **62**: An = $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

Строение соединений установлено методом РСА (рис. 73). Атомы кобальта находятся в октаэдрическом окружении, образованном двумя молекулами фенантролина и мостиковыми атомами хлора, которые соединяют атомы металлов между собой. Кластерный анион бора образует внешнюю сферу комплекса.



Рис. 73. Строение [Co₂(Phen)₄Cl₂][B₁₀Cl₁₀]·CH₃CN (а) и [Co₂(Phen)₄Cl₂][B₂₀H₁₈]·CH₃CN (б). Молекулы растворителей не показаны.

Аналогичная реакция для декагидро-*клозо*-декаборатного аниона не приводит к выведению биядерного комплекса кобальта из раствора. Вероятно, это объясняется меньшим весом аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, который не способен стабилизировать образование такого крупного комплекса, как $[Co_2(Phen)_4Cl_2]^{2+}$. Сравнение координационных свойств двух анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ позволяет говорить о *влиянии веса кластерного аниона* при образовании комплексов: биядерный комплекс $[Co_2(Phen)_4Cl_2]^{2+}$, который присутствуе в реакционном растворе и придает раствору характерную розовую окраску, стабилизируется только в присутствии $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, тогда как анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ выводит из реакционного раствора комплекс $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ (желтого цвета), описанный выше.

При изучении реакции комплексообразования кобальта с *клозо*-декаборатным анионом в качестве «побочного» продукта было получено соединение [1,2-B₁₀H₈Phen], подробнее этот процесс описан в главе III.

При использовании в качестве лиганда 2,2'-бипиридила и двукратном соотношения металла к лиганду образование аналогичного биядерного комплекса не наблюдается, выпадают комплексы [Co(Bipy)₃][An] (An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$), строение которых описано выше.

 $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + CoCl_2 + 2 Bipy \rightarrow [Co(Bipy)_3][An]$

В ИК-спектрах комплексов присутствуют полосы валентных колебаний ВН связей кластерного аниона в области 2500-2400 см⁻¹ и полный набор полос координированных молекул лигандов в области 1600-700 см⁻¹.

При проведении реакций комплексообразования следует отметить, что используемый растворитель может выступать в качестве внутрисферных лигандов и образовывать комплексы с кобальтом(II) вместо предполагаемого лиганда L. В частности, подобное произошло в реакциях комплексообразования кобальта при использовании 5NPhen и Ph₃N в качестве лигандов и DMF в качестве растворителя. Лиганды остались в растворе, тогда как из реакционной смеси выпадали комплексы, содержащие DMF в качестве лиганда. При отсутствии лигандов 5NPhen и Ph₃N реакция протекает по тому же пути. Для 5NPhen, в случае проведения реакции в ацетонитриле, из реакционного раствора выпадает нейральный комплекс комплекс [Co(5NPhen)₂Cl₂], не содержащий кластерных анионов бора. Строение комплекса представлено на рисю 74.



Рис. 74. Фрагмент структуры нейтрального комплекса [Co(5NPhen)₂Cl₂].

При взаимодействии солей *клозо*-декаборатного аниона и CoCl₂ в DMF или DMSO были получены соединения [Co(solv)₆][B₁₀H₁₀] с высоким выходом.

 $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] + \text{CoCl}_2 \xrightarrow{DMF \text{ unu DMSO}} [\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (71: solv = DMF; 72: solv = DMSO)

В ИК-спектрах [Co(solv)₆][B₁₀H₁₀] (solv = DMF или DMSO) в области 2550-2400 см⁻¹ присутствуют только полосы валентных колебаний ВН-связей при апикальных v(BH)_{ап} и экваториальных вершинах v(BH)_{экв}, характерные для *клозо*-декаборатного аниона, образующего внешнюю сферу комплексов. Так, в ИК-спектре [Co(DMF)₆][B₁₀H₁₀]

присутствуют две полосы валентных колебаний ВН-связей v(BH)_{экв} при 2433 см⁻¹ и сильно расщепленная полоса v(BH)_{ап} с максимумами при 2548, 2536, 2531, 2520, 2505 см⁻¹. В области валентных колебаний v(C=O) молекул DMF наблюдается полоса с максимумом 1645 см⁻¹. В ИК-спектре соединения [Co(DMSO)₆][B₁₀H₁₀] полоса v(BH)_{экв} расщепляется на две компоненты с максимумами при 2459 и 2423 см⁻¹, полоса v(BH)_{ап} имеет один максимум при 2525 см⁻¹. В области валентных колебаний v(S=O) молекул DMSO наблюдается две интенсивные полосы с максимумами при 1000 и 950 см⁻¹. Такое сильное расщепление полос v(BH) связано с участием кластерных анионов бора в специфических взаимодействиях. Подробнее этот вид взаимодействий описан в главе IV.

Кристаллы [Co(solv)₆][B₁₀H₁₀] (solv = DMF (**75**) или DMSO (**76**)) построены из центросимметричных комплексных катионов [CoL₆]²⁺ (L = DMF или DMSO) и анионов [B₁₀H₁₀]²⁻. Атом кобальта в соединении [Co(DMF)₆][B₁₀H₁₀] находится в октаэдрическом окружении (рис. 75а). Длины связей Co-O и *цис*-углы O-Co-O изменяются в интервалах 2.073(1)–2.106(1) Å и 86.92(5)°–99.60(5)°. Два независимых аниона расположены на поворотных осях четвертого порядка, проходящих через апикальные атомы бора. В кристалле наблюдаются специфические связи C-H...H-B между катионом и анионом, наименьшее расстояние H...H составляет 2.27 Å. Каждый анион находится в "кармане", образованном катионами.

В соединении $[Co(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ (рис. 756) атом кобальта имеет почти правильное октаэдрическое окружение: длины связей Co-O составляют 2.079(2)-2.126(2) Å, а отклонение *цис*-углов O-Co-O от 90° не превышает 1.38°. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ расположен на поворотной оси второго порядка, которая проходит через середины ребер C(3)- $C(3)^a$ и C(5)- $C(5)^a$. В кристалле комплексные катионы упакованы в трехмерные каркасы с каналами, параллельными оси *c*, в которых размещены анионы $B_{10}H_{10}^{2-}$. Самые короткие контакты H...H между анионом и катионом составляют 2.17 и 2.21 Å.

Для декахлоро-*клозо*-декаборатного аниона при взаимодействии триэтиламмониевой соли аниона с CoCl₂ в DMF и DMSO получены аналогичные комплексы [Co(solv)₆][B₁₀Cl₁₀].

 $(\text{Et}_{3}\text{NH})_{2}[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] + \text{CoCl}_{2} \xrightarrow{DMF \text{ unu DMSO}} [\text{Co}(\text{DMF})_{6}][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$

(**75**: solv = DMF; **76**: solv = DMSO)

Строение соединения **75** установлено методом РСА. Кристалл построен из катионов $[Co(DMF)_6]^{2+}$ и анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Молекулы диметилформамида в катионном комплексе кобальта(II) разупорядочены, на рисунке представлено одно из их положений (рис. 75в).



Рис. 75. Фрагмент $[Co(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (solv = DMF (a), DMSO (б)) и фрагмент структуры $[Co(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (в).

II.1.3. Комплексы никеля(II) с лигандами Віру, Phen, BPA, DAB и кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

Изучение реакций комплексообразования никеля с азагетероциклическими лигандами L и кластерными анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ показало влияние природы лиганда L на состав и строение координационных соединений никеля(II).

Использование в качестве исходных реагентов хлорида никеля, трехкратного избытка лиганда L и *клозо*-декабората триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}X_{10}]$ (X = H, Cl) в системе CH₃CN/H₂O или DMF/H₂O в случае Віру и Рhen привело к выделению монокристаллов комплексов [NiL₃][B₁₀H₁₀] и [NiL₃][B₁₀Cl₁₀] (L = Bipy, Phen).

Ni²⁺ + 3 L + [B₁₀H₁₀]²⁻
$$\xrightarrow{CH_3CN/H_2O \text{ илш DMF}/H_2O}$$
 [NiL₃][B₁₀H₁₀]
(64: L = Bipy; 65: L = Phen)
Ni²⁺ + 3 L + [B₁₀Cl₁₀]²⁻ $\xrightarrow{DMF/H_2O}$ [NiL₃][B₁₀Cl₁₀] (L = Bipy или Phen)
(79: L = Bipy; 80: L = Phen)

Полученные соединения были выделены в виде сольватов из соответствующих реакционных растворов. Согласно данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, соединения представляют собой *трис*-хелатные комплексы никеля, *клозо*-декаборатный анион находится во внешней сфере. В ИК-спектре присутствуют полоса валентных колебаний ВН связей в области 2450–2500 см⁻¹ или полосы валентных колебаний В-Cl групп (при 1150 и 1000 см⁻¹), а также полный набор полос поглощения, характерных для координированных лигандов L, в области 1600-700 см⁻¹.

Для ряда соединений строение удалось установить методом PCA. Основными структурными элементами кристаллов $[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$, $[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}] \cdot 3CH_3CN \cdot 0.5H_2O$, $[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF \cdot 0.32H_2O$ и $[Ni(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot DMF$ являются комплексные катионы $[NiL_3]^{2+}$ и полиэдрические анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. В комплексах $[NiL_3]^{2+}$ три бидентатных лиганда Віру или Рhen расположены в приблизительно взаимно перпендикулярных плоскостях и образуют искаженное октаэдрическое окружение атома Ni (рис. 76).



Рис. 76. Строение [Ni(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] · 3CH₃CN · 0.5H₂O (a) и [Ni(Phen)₃][B₁₀H₁₀] · 4DMF · 0.32H₂O (б). Молекулы растворителей не показаны.

Проведение аналогичной реакции в тех же условиях с трехкратным избытком ВРА или DAB приводит к получению комплексных соединений состава [NiL₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀]. Избыток лиганда L выпадает из бесцветного маточного раствора в виде белых игольчатых кристаллов.

Ni²⁺ + 3 L + $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ → $[NiL_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]$ (66: L = BPA; 67: L = DAB)

В ходе проведения реакций комплексообразования установлено, что на состав катионного комплекса никеля(II) *влияет азагетероциклический лиганд L* и *растворитель*, а не соотношение реагентов. В случае DAB и BPA независимо от соотношения L к Ni (3:1, 2:1 или 1:1) в присутствии молекул воды в реакционном

растворе образуются исключительно смешаннолигандные аквакомплексы [NiL₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀], что говорит о высокой устойчивости образующегося в воде катионного комплекса $[NiL_2(H_2O)_2]^{2+}$ (L = BPA, DAB). Согласно данным PCA, сольваты построены из комплексных катионов $[NiL_2(H_2O)_2]^{2+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды (рис. 77). Строение полученных комплексов полностью соответствует вышеописанным $[FeL_3][B_{10}H_{10}]$ (L Phen) = Bipy, И [Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀], полученным при проведении реакций комплексообразования железа(II) в присутствии лигандов L.



Рис. 77. Строение [Ni(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] H₂O (a), [Ni(DAB)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] 3H₂O.

Высокая устойчивость обнаружена и для комплексов $[NiL_3]^{2+}$ в случае L = Bipy или Phen. Снижение количества Phen по отношению к металлу не привело к синтезу комплексов другого строения, отличного от $[NiL_3]^{2+}$. При эквимолярном соотношении NiCl₂, $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ и Phen были выделены кристаллы смешаннокатионного соединения $[Ni(Phen)_3](Et_3NH)[B_{10}H_{10}]_{1.5}$ · 1.75CH₃CN (**68**) (Рис. 78). Оказалось, что в соединении сокристаллизуются исходная триэтиламмониевая соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ и комплекс $[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$. Упорядоченный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ связан с комплексным катионом взаимодействиями H…H 2.28–2.39 Å. Упорядоченная молекула ацетонитрила участвует в образовании водородной связи C-H … N с лигандом Phen.



Рис. 78. Строение [Ni(Phen)₃](Et₃NH)[B₁₀H₁₀]_{1.5} · 1.75CH₃CN.

Согласно данным РСА, в соединениях присутствуют специфические взаимодействия ВН-групп с молекулами лигандов и/или растворителей. Подробнее эти взаимодействия описаны в главе IV.

В ИК-спектрах синтезированных комплексов никеля с азагетероциклическими лигандами [Ni(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] и [NiL₃][B₁₀H₁₀] **64–68** присутствуют полосы валентных колебаний ВН групп v(BH) только в области 2500-2400 см⁻¹, указывающие на внешнесферное состояние кластерных анионов бора. Расщепление указанной полосы на несколько компонент соответствует обнаруженным методом РСА многочисленным контактам ВН-групп с молекулами растворителя или координированных лигандов. Кроме того, в спектрах соединений присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям NH групп (около 3300 см⁻¹) молекул ВРА и DAB, а также в спектрах в области 1600-700 см⁻¹ присутствует полный набор полос координированных фенильных и гетеро-циклов координированных молекул лигандов L. В ИК-спектрах соединений [Ni(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] и [Ni(DAB)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] присутствуют полосы валентных колебаний OH-групп координированных молекул воды (около 3500 см⁻¹).

Для димерного кластерного аниона бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ получены *трис-хелатные комплексы* никеля(II) [NiL₃][B₂₀H₁₈] (L = Bipy (77) или Phen (78)). Соединения легко образуются аналогично вышеописанным комплексам кобальта [CoL₃][B₂₀H₁₈] при взаимодействии солей димерного кластерного аниона с хлоридом никеля(II) в ацетонитриле.

 $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}] + NiCl_2 + 3 L \xrightarrow{CH_3CN} [NiL_3][B_{20}H_{18}] (L = Bipy (77) или Phen (78))$

Комплексы никеля также можно получать окислением комплексов никеля $[NiL_3][B_{10}H_{10}]$ солями церия (IV), выход продуктов не превышает 50% по бору, т.к. кластерный анион частично разлагается до боратов. Использование предварительно полученных комплексов кобальта с *клозо*-декаборатным анионом в качестве исходных реагентов позволяет использовать ранее наработанные комплексы для синтеза целевых соединений с димерным кластером бора.

 $[NiL_3][B_{10}H_{10}] + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \xrightarrow{DMF} [NiL_3][B_{20}H_{18}] (L = Bipy или Phen)$

В ИК-спектрах соединений присутствуют полоса валентных колебаний ВН связей с максимумом около 2550 см⁻¹, а также полный набор полос колебаний координированных молекул лигандов L в области 1600-700 см⁻¹.

Методом PCA установлено строение комплекса $[Ni(Phen)_3][B_{20}H_{18}]$ (78) (рис. 79). Комплекс построен из катионов $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ и анионов $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.



Рис. 79. Фрагмент структуры [Ni(Phen)₃][B₂₀H₁₈].

В качестве органических лигандов в реакциях комплексообразования никеля использовали *производные бензимидазола* 1-метил-2-пиридин-2-ил-1Н- и 1-метил-2фенилиминометил-1Н-бензимидазолы (L¹ и L² соответственно). Их строение и координация к атомам металла при комплексообразовании показана на рис. 80.



Рис. 80. Координация лигандов L^1 и L^2 в комплексах [M(BZM)₃][B₁₀H₁₀].

Комплексы $[Ni(BZM)_3][B_{10}H_{10}]$ (L = L¹ (**69**) или L² (**70**)) получены при взаимодействии *клозо*-декабората триэтиламмония с хлоридом никеля(II) и трехкратным избытком производных бензимидазола L¹ или L². Соединения образуются селективно с хорошим выходом.

 $\begin{array}{ll} (Et_{3}NH)_{2}[B_{10}H_{10}] + NiCl_{2} + 3 BZM \\ BZM = C_{13}N_{3}H_{11} (L^{1})$ или $C_{15}N_{3}H_{13} (L^{2}) \end{array} \xrightarrow{DMF} [Ni(BZM)_{3}][B_{10}H_{10}] \end{array}$

69: BZM = $C_{13}N_3H_{11}$ (L¹); **70**: BZM = $C_{15}N_3H_{13}$ (L²)

В ИК-спектре комплекса $[NiL_3^1][B_{10}H_{10}]$ (69) полосы валентных колебаний СNсвязей v(CN) как бензимидазола, так и пиридинового цикла проявляются в более высокочастотном диапазоне (1573 см⁻¹, 1601 см⁻¹, соответственно) по сравнению со спектром исходного лиганда L¹ (v(C=N) бензимидазольного кольца 1566 см⁻¹, v(C=N) пиридинового кольца 1590 см⁻¹). Данный факт свидетельствует об участии двух атомов азота лиганда L¹ в координации к атомам Ni(II) с образованием пятичленных металлоциклов. Координация одной молекулы L¹ к металлу схематично показана на рис. 78. Участие атома азота пиридинового цикла в координации к металлу подтверждается повышение интервала полос поглощения пиридинового цикла с одновременным перераспределением их интенсивностей в интервале 1600-700 см⁻¹. Повышение значений максимумов полос v(C=N) при координации к атомам металла свидетельствует о наличии сопряженной системы связей в образующихся металлоциклах.

В ИК-спектре комплекса $[NiL_3^2][B_{10}H_{10}]$ (70) наблюдаются полосы валентных колебаний связей C=N иминовой группы (1616 см⁻¹) и v(C=N) бензимиазольного кольца (1585 см⁻¹), максимумы которых смещены в сторону более низких частот по сравнению с максимумами полос данных колебаний в некоординированном лиганде L² (1630 и 1590 см⁻¹). Указанные изменения в спектрах свидетельствуют о бидентатной координации производного бензимидазола L² через два атома азота с образованием пятичленных металлоциклов.

В спектрах обоих комплексов в области валентных колебаний связей ВН присутствует одна интенсивная полоса v(BH) с максимумом около 2450 см⁻¹. Отсутствие полос валентных колебаний $v(BH)_{MHB}$ в интервале 2400-2000 см⁻¹, характерных для координированного *клозо*-декаборатного аниона, указывает на положение аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ во внешней сфере.

Согласно данным РСА, кристаллы $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3][B_{10}H_{10}]\cdot 1.797CH_3CN$ построены из комплексных катионов $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3]^{2+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и сольватных молекул ацетонитрила (рис. 81). Искаженное октаэдрическое окружение атома Ni образуют три имидазольных и три пиридиновых атома N. Комплексы $[Ni(L^1)_3]^{2+}$, в которых

разупорядоченные молекулы L^1 занимают основные позиции, имеют меридиональную конфигурацию. В этих комплексах длины связей Ni-N с имидазольными атомами азота (2.010(4) - 2.076(3) Å) короче, чем с пиридиновыми (2.132(4) - 2.179(5) Å). Молекулы $C_{13}N_3H_{11}$ уплощены. Комплекс с минорным компонентом молекулы N(4)-C(26) и основным компонентом молекулы N(1)—C(13) имеет граневую конфигурацию. Остальные сочетания молекул соответствуют меридиональному изомеру (рис. 81а). Подробнее о строении меридионального и граневого изомеров см. Главу IV.



Рис. 81. Строение [Ni(C₁₃N₃H₁₁)₃][B₁₀H₁₀]·1.797CH₃CN: а) фрагмент; б) проекция вдоль оси *a*, атомы H не показаны.

В кристалле $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3][B_{10}H_{10}]\cdot 1.797CH_3CN$ комплексные катионы $[Ni(L^1)_3]^{2+}$ упакованы в волнистые слои, параллельные плоскости *ac* (рис. 81б). Между соседними слоями образуются каналы, вытянутые вдоль оси *a*, в которых расположены анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекулы ацетонитрила. Кратчайшие контакты, образуемые десятью независимыми атомами H боргидридного аниона с атомами H лиганда L¹ или ацетонитрила, составляют 2.28–2.56 Å.

В отсутствие лигандов в реакционном растворе можно получить комплексы никеля с *молекулами растворителя в качестве лигандов*. В литературе описан первый подобный комплекс [Ni(CH₃CN)₆][B₁₀H₁₀] [96], строение соединения было предположено на основании ИК-спектроскопии и элементного анализа. Соединение получено при взаимодействии хлорида никеля(II) с *клозо*-декаборатом триэтиламмония в ацетонитриле. В литературе описано также строение аквакомплекса никеля(II) [Ni(H₂O)₆][B₁₀H₁₀] [75].

При взаимодействии *клозо*-декабората триэтиламмония и хлорида никеля(II) в DMF или DMSO из реакционного раствора получены кристаллы соединений $[Ni(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (L = DMF или DMSO). Соединения изоструктурны вышеописанным комплексам кобальта(II). Реакция протекает согласно схеме:

 $NiCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF unu DMSO} [Ni(solv)_6][B_{10}H_{10}]$

(L = DMF (**73**) или DMSO (**74**))

Продукты [Ni(solv)₆][B₁₀H₁₀] **73-74** кристаллизуются из реакционного раствора в виде кристаллов цвета зеленого яблока. Полученные соединения хорошо растворяются в воде и ацетонитриле, переходя в комплексы [Ni(H₂O)₆]²⁺ или [Ni(CH₃CN)₆]²⁺, соответственно. Это свидетельствует о том, что DMF и DMSO являются хорошо уходящими группами, так что комплексы могут использоваться в реакциях обмена лигандами для получения новых комплексов никеля с лигандами L, в том числе для твердофазного синтеза.

В ИК спектрах [Ni(solv)₆][B₁₀H₁₀] присутствует необычно четко расщепленная полоса v(BH) аниона [B₁₀H₁₀]²⁻, что позволяет предполагать наличие специфических взаимодействий борного кластера с координированными молекулами лигандов L (см. главу IV).

Согласно данным PCA, кристаллы [Ni(solv)₆][B₁₀H₁₀] построены из катионных комплексов [Ni(solv)₆]²⁺ (L = DMF или DMSO) и анионов [B₁₀H₁₀]²⁻ (рис. 82). В структуре [Ni(DMF)₆][B₁₀H₁₀] катион расположен на поворотной оси второго порядка, в [Ni(DMSO)₆][B₁₀H₁₀] – в центре симметрии. В окружение атомов Ni входят шесть атомов кислорода молекул L. Октаэдры атомов Ni искажены мало. Длины связей Ni-O составляют 2.042(1) – 2.070(2) Å в первом и 2.048(1) – 2.083(1) во втором. Отклонение углов ONiO от идеальных значений не превышает 6.4° в первом и 1.25° в во втором.



Рис. 82. Фрагмент структур $[Ni(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (a) и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ (б).

Аналогичные комплексы никеля с пергалогенированным кластерным анионом бора [Ni(DMF)₆][B₁₀Cl₁₀] и [Ni(DMSO)₆][B₁₀Cl₁₀] образуются по реакции:

NiCl₂ + (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀]
$$\xrightarrow{DMF unu DMSO}$$
 [Ni(solv)₆][B₁₀Cl₁₀]
(solv = DMF (**75**) или DMSO (**76**))

В ИК-спектрах комплексов $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ присутствуют полосы валентных колебаний, соответствующие координированным молекулам растворителя: для молекул ДМФА, v(CO) 1640 см⁻¹; для молекул ДМСО, v(SO) 1004 см⁻¹. В спектре $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ присутствуют две полосы валентных колебаний v(BCl) апикальных и экваториальных групп B-Cl с максимумами при 1015 и 1157 см⁻¹ соответственно.

Получение аналогичных комплексов железа(II) в таких растворителях как H₂O, ДМФА и ДМСО невозможно ввиду окисления железа(II) в этих растворителях до оксидов и гидроксидов.

II.2. Реакции комплексообразования марганца(II) с кластерными анионами бора [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₀Cl₁₀]²⁻

При проведении реакций комплексообразования кобальта(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ была установлена способность хлорзамещенного производного стабилизировать биядерный комплекс металла с мостиковыми хлорами и выводить его из реакционного раствора в виде биядерного комплекса кобальта [(Phen)₂Co(Cl₂)Co(Phen)₂][B₁₀Cl₁₀], тогда как *клозо*-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ выводит из раствора только комплекс [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀]. Принимая во внимание схожую реакционную способность марганца(II) в реакциях комплексооборазования, аналогичная реакция была изучена для марганца(II) на примере *2,2'-бипиридила*.

В результате реакции комплексообразования марганца(II) при трехкратном избытке Віру для *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его хлорзамещенного производного $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ были выделены комплексы $[Mn(Bipy)_3][An]$ (An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$). Реакцию проводили в ДМФА или CH₃CN, т.к. все реагенты хорошо растворимы в этих растворителях.

$$MnCl_2 + 3 Bipy + (Et_3NH)_2[An] \xrightarrow{DMF unu CH_3CN} [Mn(Bipy)_3][An]$$

 $An = [B_{10}H_{10}]^{2}$ (57) или $[B_{10}Cl_{10}]^{2}$ (58)

Методом РСА изучено строение комплексов $[Mn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$:DMF и $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$. Соединения состоят из катионных комплексов $[Mn(Bipy)_3]^{2+}$, кластерных анионов бора и молекул растворителя. Строение $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ представлено на рис. 83а.



Рис. 83. Строение [Mn(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] (а) и [Mn₂(Bipy)₄Cl₂][B₁₀Cl₁₀] [•]2 CH₃CN (б) (молекулы ацетонитрила не указана).

Снижение соотношения металл : лиганд в случае декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ не приводит к изменению строения катионной части, а для хлорзамещенного кластерного аниона бора, как и в случае кобальта, образуется биядерный катионный комплекс с мостиковыми атомами хлора; в последнем случае соотношение реагентов влияет на строение координационной сферы металлакомплексообразователя:

 $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + MnCl_2 + 2 Bipy \longrightarrow [Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ (63)

Различить два комплекса марганца, биядерный и моноядерный, по данным ИК спектроскопии не представляется возможным: в ИК спектре обоих соединений присутствуют полосы валентных колебаний v(B-Cl) при 1158 и 1004 см⁻¹. Цвет кристаллов [Mn(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] – ярко-желтый, кристаллов [Mn₂(Bipy)₄Cl₂][B₁₀Cl₁₀] – лимонножелтый, что также не позволяет с надежностью разделить комплексы визуально. Различный состав комплексов был предположен по данным элементного анализа (по аналогии с комплексами кобальта) и впоследствии подтвержден методом PCA. Строение комплекса [Mn₂(Bipy)₄Cl₂][B₁₀Cl₁₀] представлено на рис. 836.

Следует отметить, что в качестве побочных продуктов в реакциях образуются комплексы [Mn(Bipy)₂Cl₂] и [Mn(Bipy)₃]Cl₂, не содержащие борный кластер; эти соединения были идентифицированы по данным РСА.

Аналогичная реакция комплексообразования **марганца** с Віру и димерным кластером бора изучена в литературе [171]. При использовании трехкратного избытка Віру по отношению к Мп и борному кластеру получено соединение [Mn(Bipy)₃][*транс*-В₂₀H₁₈] [171] согласно реакции:

 $MnCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + 3 Bipy \xrightarrow{DMF} [Mn(Bipy)_3][B_{20}H_{18}]$

В настоящей работе реакция комплексообразования проведена при эквимолярном соотношении Bipy : Mn. Тем не менее, из реакции выпадает вышеописанное известное соединение [Mn(Bipy)₃][B₂₀H₁₈]. Изменение катионной части комплекса не происходит.

 $MnCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}] + Bipy \xrightarrow{DMF} [Mn(Bipy)_3][B_{20}H_{18}]$

Таким образом, изменить координационную сферу марганца снижая соотношение L : М удается для аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻.

II.3. Реакции комплексообразования меди(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2^-}$

Реакции комплексообразования меди в условиях протекания окислительновосстановительных взаимодействий привели к синтезу большого числа комплексов меди(II) и смешанновалентных соединений меди(I,II) различного состава и строения, которые подробно описаны в главе III. В настоящей главе описаны реакции комплексообразования меди(II), которые не сопровождаются побочными процессами.

Изучение реакции комплексообразования *меди(II) с Bipy и Phen* показало, что строение образующегося комплекса зависит от природы кластерного аниона бора, который выступает в роли противоиона.

Известно, что в воде реакция комплексообразования меди(II) с Віру или Рhen протекает ступенчато, в растворе в зависимости от соотношения металл : лиганд образуются комплексы $[Cu(H_2O)_4L]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_2L_2]^{2+}$ и $[CuL_3]^{2+}$ [178].

В настоящей работе было изучено комплексообразование меди(II) в присутствии трехкратного избытка лиганда в системе вода/ДМФ. ДМФ использовался для растворения лигандов Віру и Phen, которые в воде не растворяются, использование воды необходимо, т.к. в ней растворяется исходный сульфат меди(II).

При комплексообразовании меди(II) в присутствии [B₁₀Cl₁₀]²⁻ при избытке лиганда L был получен комплекс [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀].

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

$$(41 \cdot 2 Bipy)$$

Строение соединения **41**·2 Віру установлено методом РСА (Рис. 84а). Соединение построено из катионов $[Cu(Bipy)_3]^{2+}$, анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и двух молекул Віру.

Проведение аналогичной реакции в ацетонитриле привело к синтезу комплекса [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀]·2 CH₃CN.

$$CuSO_4 + 3 Bipy + (Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{CH_3CN} [Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2 CH_3CN$$

$$(41 \cdot 2 CH_3CN)$$

В соединении присутствуют по два кристаллографически неэквивалентных катиона $[Cu(Bipy)_3]^{2+}$ и аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и 4 молекулы ацетонитрила (рис. 84б). Кластерный анион бора не влияет на строение катионной части и выступает исключительно в качестве противоиона, тем не менее, ряд специфических взаимодействий Cl...H могут быть предположены на основании полученных структурных данных, подробнее см. главу IV.



Рис. 84. Строение [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀]·2Bipy (а) и [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀]·2 CH₃CN (б).

Аналогичная реакция с димерным кластером [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ приводит к синтезу комплекса [Cu(Bipy)₃][B₂₀H₁₈] (**42**). Кластерный анион бора выступает в качестве противоиона. Соединение идентифицировано по данным элементного анализа и ИК спектроскопии.

Проведение реакций комплексообразования меди(II) с декагидро-клозодекаборатным анионом осложняется протекающими окислительно-восстановительными реакциями с участием кластерного аниона бора и атома металла. Для предотвращения участия кластерного аниона бора в восстановлении атома меди(II), атом металла необходимо экранировать объемными лигандами. Изучена реакция меди(II) с клозодекаборатным анионом и избытком 1,10-фенантролина. Оказалось, что при проведении реакции комплексообразования из реакционного раствора, содержащего трехкратный избыток лиганда по отношению к меди(II), выпадает комплекс $[Cu(Phen)_2][B_{10}H_{10}]$ (38) практически с количественным выходом. Комплекс выпадает в виде ярко-зеленых игольчатых кристаллов. При этом избыток лиганда выпадает из реакционного раствора спустя несколько дней в виде бесцветных игольчатых кристаллов.

 $CuSO_4 + 3 Phen + (Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{DMF/H_2O} [Cu(Phen)_2][B_{10}H_{10}] (38)$

Комплекс выводится с количественным выходом из реакционного раствора, содержащего CuSO₄, трехкратный избыток Phen и *клозо*-декаборатный анион из систем ДМФА/H₂O, ДМСО/H₂O, CH₃CN/H₂O. Методом PCA установлено строение кристаллов, полученных из системы ДМФА/H₂O (Puc. 85a). Атомы меди(II) находятся в плоскоквадратном окружении, построенном двумя молекулами Phen, а *клозо*-декаборатные анионы достраивают КЧ меди(II) до 4+2. Каждый *клозо*-декаборатный анион координируется к двум атомам меди(II), соединяя Cu(Phen)₂ в бесконечные цепочки. Расстояния Cu...B and Cu...H составляют 3.545(17) и 2.85(19) Å, соответственно. Образование трис-хелатного комплекса [Cu(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] не наблюдается. Это можно объяснить способностью кластерного аниона бора образовывать специфические взаимодействия B-H...H-X (X = C, N, O) с OH-, CH- или NH-группами растворителя или органических катионов или лигандов, которая оказывает влияние на состав и строение образующихся продуктов.



Рис. 85. Фрагмент структуры [Cu(Bipy)₂][B₁₀H₁₀] (a) и [Cu₂(Phen)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀]·3.5DMF·1.25H₂O с *анти,анти*-конфигурацией мостиковой CO₃-группой (б).

В качестве примера реакции обмена противоионами отметим комплекс [Cu^{II}₂(Phen)₄(µ-CO₃)][B₁₀H₁₀] с анти, анти конфигурацией СО₃-группы, полученный из предварительно синтезированного [Cu₂(Phen)₄(µ-CO₃)]Cl₂ (2) с анти, анти конфигурацией СО₃-группы, строение которого описано в главе III. Целевой комплекс [Cu^{II}₂(Phen)₄(µ- $[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu CO_3$][$B_{10}H_{10}$] (34)был сольвата выделен В виде СО₃)][B₁₀H₁₀]·3.5DMF·1.25H₂O (рис. 85б).

$$[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})]Cl_{2}(\mathbf{2}) + Cat_{2}[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF} \\ [Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}] \cdot 3.5DMF \cdot 1.25H_{2}O(\mathbf{34} \cdot 3.5DMF \cdot 1.25H_{2}O)$$

Анти,анти-конфигурация карбонатной полученном группы комплексе В $[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]\cdot 3.5DMF\cdot 1.25H_{2}O$ указывая, сохраняется, что клозодекаборатный анион не оказывает влияния на строение катионной части. По-видимому, атомы меди(II) в сформированном катионном комплексе меди(II) оказываются экранированными от клозо-декаборатного аниона, так что окислительновосстановительная реакция не протекает. Аналогичный комплекс получен в результате окислительно-восстановительной реакции из [Cu₂[B₁₀H₁₀]], эти реакции рассмотрены в главе III.

Изучена реакция комплексообразования меди(II) с *аммиаком*. Аммиак в растворе образует плоскоквадратный комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Добавление соли $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$, растворенной в ацетонитриле, к реакционному раствору, содержащему ацетат меди(II) и NH₃, приводит к образованию кристаллов $[Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$ (**40**).

$$Cu(CH_{3}COO)_{2} + NH_{3} \cdot H_{2}O + (Et_{3}NH)_{2}[B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{CH_{3}CN/H_{2}O} [Cu(NH_{3})_{4}(CH_{3}CN)_{2}][B_{10}Cl_{10}]$$

Согласно данным РСА (рис. 86а), в соединении [Cu(NH₃)₄(CH₃CN)₂][B₁₀Cl₁₀] (**40**) атом меди находится в плоскоквадратном окружении, построенном из атомов азота четырех молекул аммиака. Два атома азота молекул ацетонитрила достраивают координационную сферу меди(II) до вытянутого октаэдра.

Отметим, что использование сульфата меди(II) не приводило к синтезу комплексов, содержащих кластерный анион бора, из реакционного раствора выпадал аммиачный комплекс меди с сульфат-ионом, согласно данным ИК-спектроскопии.



Рис. 86. Строение $[Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$ (a), $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2][B_4O_4(OH)_4] \cdot H_2O$ (б).

Аналогичная реакция для *клозо*-декаборатного аниона приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции; из маточного раствора выпали кристаллы, которые представляют собой комплекс меди(II) с аммиаком и анионами полиборной кислоты [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂][B₄O₄(OH)₄]·H₂O (рис. 86б). Реакция протекает согласно схеме:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + NH_3 \cdot H_2O + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{CH_3CN/H_2O}$$
$$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2][B_4O_4(OH)_4] \cdot H_2O$$

Склонность аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ участвовать в восстановлении меди(II) приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции с атомами меди(II) и деградации кластерного аниона бора до боратов.

Таким образом, при проведении реакций комплексообразования Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) установлены следующие закономерности.

1. Во всех комплексных соединениях указанных металлов кластерные анионы бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ образуют внешнюю сферу и не участвуют в образовании координационных связей с металлом. В этих соединениях атомы металла образуют связи с другими лигандами или молекулами растворителя, образуя октаэдрические комплексы.

2. Установлено, что состав и строение образующихся комплексов зависит от стабильности катионных комплексов металлов в реакционном растворе. При трехкратном избытке лигандов L для железа(II), никеля(II), кобальта(II), марганца(II) и меди(II) получены *трис*-хелатные комплексы [ML₃][An] (An = $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2^-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$) в случае L = Bipy, Phen и комплексы [ML₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] (M = Fe, Ni) при L = DAB или BPA, в которых окружение центрального атома формируют две молекулы воды и две молекулы лиганда L.

3. В реакциях комплексообразования металлов снижение содержания лиганда L по отношению к металлу для анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ не приводит к изменению катионной части комплексов. В случае аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ при снижении относительного содержания лиганда из реакционных растворов, содержащих Co(II) и Mn(II), выделены биядерные комплексы металлов $[M_2L_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$. Аналогичные биядерные комплексы железа(II) и никеля(II) не были получены в данных условиях, что можно объяснить высокой устойчивостью моноядерных катионных комплексов железа и никеля $[ML_3]^{2+}$.

4. В отсутствие органических лигандов в реакционном растворе молекулы растворителя могут сами выступать в качестве лигандов. Для никеля и кобальта из ДМФА и ДМСО получены комплексы [M(solv)₆][An] (M = Co, Ni; An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, solv = DMF, DMSO).

II.4. Реакции комплексообразования меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом [B₁₀H₁₀]²⁻

II.4.1. Реакции с участием клозо-декаборатного аниона

Проведение реакций комплексообразования меди(I) в присутствии $[B_{10}H_{10}]^{2}$ показало, что эти процессы могут сопровождаться целым рядом побочных реакций, которые влияют на состав и строение образующихся соединений. Побочные реакции, которые сопровождают процессы комплексообразования меди(I) (окислительновосстановительные реакций, реакции замещения в борном кластере), описаны подробно в
главе III. В этой главе описаны процессы комплексообразования меди(I), включающие исключительно *обмен лигандами*.

Прежде чем перейти к обсуждению синтеза и строения образующихся комплексов, хотелось бы отметить, что в комплексах меди(I) анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является внутрисферным лигандом и в комплексах образуется трехцентровая связь МНВ между ВН-группой борного кластера и атомом металла. В отличие от описанных выше Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}, атом Cu^I представляет собой мягкую кислоту и образует комплексы с кластерными анионами бора (мягкими основаниями), входящими во внутреннюю координационную сферу металлов.

В литературе описаны анионные комплексы меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом общей формулы Cat[Cu[B₁₀H₁₀]], где Cat – катион цезия, алкиламмониевый или фосфониевый катион. Соединения получали при взаимодействии растворимых в воде *клозо*-декаборатов с солями меди(II) в водном растворе. Для нерастворимых в воде *клозо*-декаборатов (Cat = Ph_4P^+ , Ph_4As^+) реакцию комплексообразования проводили в суспензии в воде или в растворе ацетонитрила по схеме:

 $\operatorname{Cat}_{2}[B_{10}H_{10}] + [\operatorname{Cu}_{2}[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{\operatorname{CH}_{3}CN} \operatorname{Cat}[\operatorname{Cu}_{10}B_{10}H_{10}]]$

Ряд соединений был охарактеризован методом РСА (см. рис. 31); в полученных соединениях *клозо*-декаборатный анион координируется к атомам меди(I) апикальными или экваториальными гранями с образованием связей CuHB.

Использование тетрафенилфосфиниевого катиона Ph₄P⁺ в реакции комплексообразования меди(I) привело к синтезу *анионного комплекса меди(I)* Ph₄P[Cu[B₁₀H₁₀]], согласно схеме

 $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}] + [Cu_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN} Ph_4P[Cu[B_{10}H_{10}]] (23)$

Структуру этого соединения удалось установить методом РСА. Оказалось, что это соединение является первым примером комплекса меди(I) с координацией *клозо*декаборатного аниона к атомам металла вершиной с образованием связи CuHB (Рис. 87). Расстояния Cu–B составляют 2.160 и 2.187 Å, угол CuHB равен около 120°.

Наличие трехцентровой связи СиНВ проявляется в ИК-спектре. В спектре присутствует широкая полоса v(BH)_{MHB} в интервале 2400-2100 см⁻¹ с максимумами при 2379 и 2204 см⁻¹. Кроме того, в спектре присутствует полоса валентных колебаний некоординированных ВН групп v(BH) с максимумами 2477 и 2433 см⁻¹.



Рис. 87. Строение $\{Ph_4P[CuB_{10}H_{10}]\}_n$: а) фрагмент структуры ; б) строение полимерной цепи $\{[CuB_{10}H_{10}]^-\}_n$.

Реакции комплексообразования меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами удобно проводить при использовании в качестве исходного реагента соединения [Cu₂[B₁₀H₁₀]], которое легко растворяется в органических растворителях. Введение в реакционный раствор азагетероциклических лигандов 2,2'*бипиридила* и 1,10-*фенантролина* приводит к синтезу биядерных комплексов общей формулы [M₂L₂[B_nH_n]], в которых *клозо*-декаборатный анион является мостиковым лигандом и координируется к атомам металла апикальными ребрами с образованием трехцентровой двухэлектронной связи МНВ. *Клозо*-декаборатный анион стабилизирует медь(I) в реакционном растворе благодаря присущим ему восстановительным свойствам.

 $[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + 2L \xrightarrow{CH_3CN} [Cu_2^IL_2[B_{10}H_{10}]]$ (24: L = Bipy; 25: L = Phen)

В ИК-спектрах комплексов [Cu₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀] (**24**) и [Cu¹₂(Phen)₂B₁₀H₁₀] (**25**) присутствуют полосы валентных колебаний В-Н групп в составе трехцентровых связей (CuHB), v(BH)_{MHB} с максимумом при 2072 и 2071 см⁻¹, соответственно. Достаточно сильное понижение полосы v(BH)_{MHB} ($\Delta v = 400 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с положением частот колебаний v(BH) «свободных» связей В-Н указывает на достаточную прочность взаимодействия CuHB. Валентные колебания «свободных» связей В-Н в комплексах проявляются при 2486 и 2488 см⁻¹ соответственно. Полосы колебаний гетероциклов координированных молекул Вipy и Phen наблюдаются в интервале 1620-700 см⁻¹.

Методом РСА установлено, что в комплексах $[Cu_2(Bipy)_2B_{10}H_{10}]$ и $[Cu_2(Phen)_2B_{10}H_{10}]$ окружение каждого атома меди(I) образуют бидентатная молекула азагетероциклического лиганда и анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 88). В соединении $[Cu_2(Bipy)_2B_{10}H_{10}]$ (24) *клозо*-декаборатный анион координируется к двум атомам меди(I) апикальным ребром 1-2 и противоположной апикальной гранью полиэдра 8-9-10 за счет образования многоцентровых связей (CuHB) и Cu-B(H), о чем свидетельствуют значения расстояний

Си-В, Си-Н и углов ∠СиНВ: Си(1)-B(2) 2.119(4), Си(1)-H(2В) 1.54 Å, ∠Си(1)H(2В)B(2) 105° (связь СиНВ); Си...В 2.177(4)-2.357(4), Си...H(В) 2.03-2.34 Å, ∠СиНВ 72-82° (остальные связи Си-B(H)) (рис. 88*a*). Выделить связи СиНВ и связи Си-B(H) без участия атома водорода проблематично.

В комплексе $[Cu_2(Phen)_2B_{10}H_{10}]$ (25) анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется к двум атомам меди(I) апикальными гранями полиэдра 1-2-3 и 7(9)-8-10 за счет образования многоцентровых связей (CuHB) и Cu-B(H); значения расстояний и углов: Cu(1)-B(2) - 2.119(4), Cu(1)-H(2B) - 1.81 Å, \angle Cu(1)H(2B)B(2) 90° (связь CuHB), Cu(1)-B(1) - 2.269(4), Cu(1)-H(1B) - 2.27 Å, \angle Cu(1)H(1B)B(1) - 76° (связь Cu-B(H)); Cu(1)-B(3) - 2.497(4), Cu(1)-H(3B) -2.53 Å, \angle Cu(1)H(3B)B(3) - 76° (связь Cu-B(H)) (рис. 886). В кристалле сокристаллизуются два энантиомера, подробнее позиционная изомерия в биядерных комплексах $[M_2L_4[B_{10}H_{10}]]$ описана в главе IV.



 $[Cu_{2}^{I}(Phen)_{2}B_{10}H_{10}]$ (6).

a)

Ввиду достаточно близких значений расстояний Сu-H и Cu-B и углов CuHB однозначно определить, какие атомы водорода входят в связь CuHB, а какие не участвуют в связи по данным PCA не представляется возможным. Согласно ИК-спектрам, часть атомов водорода образует связи CuHB, однако определить их количество данный метод не позволяет. Для решения этого вопроса были проведены DFT расчеты [Cu₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀] в газовой фазе (PBE0/6-311G(d,p)) и кристалле (PBE). Полученная функция распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ исследована с помощью квантовой теории "Атомы в молекулах" (AM) и ELI-D функции (индикатор локализации электронов). Установлено, что геометрия и электронные характеристики координационных связей высокочувствительны к эффекту кристаллической упаковки. Так, в газовой фазе более устойчивой оказывается геометрия молекулы с расположением атомов меди над гранями *клозо*-декаборатного аниона при апикальных вершинах, тогда как в кристалле реализуется реберно-граневый тип координации (1-2, 6-7-10). При этом в обоих случаях критические точки некоторых связей В-В, Си-В и Си-Н отсутствуют (рис. 89а).

И в кристалле, и в газовой фазе электронная плотность над гранями ВВВ делокализована и изменяется незначительно (0.8 –0.9 е Å⁻³ в точках связи (3,-1) и 0.7 е Å⁻³ в точках (3,+1) ВВВ циклов), а значения $\nabla^2 \rho(r)$ малы. Данный факт наряду с высокой эллиптичностью связей СиВН свидетельствует о топологической нестабильности в области связывания медь-борный кластер и является причиной отсутствия ожидаемых критических точек (3,-1) связей Си-В и Си-Н.



Рис. 89. (А) Молекулярный граф изолированной молекулы [Cu₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀]. Фиолетовым, красным, желтым и зеленым отмечены критические точки (3,-3) положения атомов, (3,-1) - образование связей, (3,+1) - образование циклов и (3,+3) - точка клеточной структуры, соответственно. (Б) Изоповерхность ELI-D функции, проведенная при значении γ_D(r) = 1.4.

Разбиение пространства на области, отвечающие внутренней электронной оболочке атома, связевым электронам и электронным парам, с помощью ELI-D функции позволило локализовать положения многоцентровых взаимодействий. Вид изоповерхности ELI-D проведенной при $\gamma_D(r) = 1.4$ (рис. 89б) свидетельствует, что максимумы электронов, отвечающих связям C-H, B-H, C-C, C-N и Cu-N, локализованы строго между атомами, в то время как электроны дианиона делокализованы. Анализ парциальных вкладов в образование связевого ELI-D бассейна от разных атомов позволил выявить двух-, трех- и многоцентровые взаимодействия B-B, BBB и CuBH (рис. 90).



Рис. 90. Бассейны ELI-D, отвечающие двухцентровому (В8-В10) (*a*), трехцентровому (В1-В2-В3) (б) и многоцентровому (СиВН) (*в*) взаимодействиям.

Тот факт, что многоцентровые взаимодействия медь – *клозо*-декаборат образованы почти на 100% электронами атомов меди, свидетельствует об электростатическом характере их взаимодействия. Аналогичный вывод можно сделать на основании характера распределения зарядов в изолированной молекуле и кристалле, поскольку, несмотря на значительное изменение геометрии молекулы в целом, заметные изменения зарядов для двух состояний (до 0.15 е) наблюдаются только для атомов меди, атомов азота и атомов бора, участвующих во взаимодействии CuBH. Отметим, что апикальные (BH) группы более отрицательны, чем экваториальные (-0.3 по сравнению с -0.1), поэтому расположение положительно заряженных атомов меди (~0.6 е) в области апикальных атомов предпочтительно.

Вывод об электростатической природе связи меди с борным кластером противоречит факту появления в ИК-спектре соединения [Cu₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀] новой полосы v(BH)_{MHB}, соответствующей наличию трехцентровой связи CuHB. Таким образом, данный вопрос требует дальнейшего изучения и подбора других объектов и методов определения природы связи CuHB.

При проведении реакции комплексообразования с монодентатным лигандом *фенантридином* из реакционного раствора, содержащего [Cu₂[B₁₀H₁₀]] и свободный лиганд L в ацетонитриле, образуется комплекс 1-2, 7(8)-10 [Cu₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]] (**26**).

 $[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + 4(5NPhen) \xrightarrow{CH_3CN} 1-2, 7(8)-10 [Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]$

При использовании протонированой формы *клозо*-декаборатного аниона, [B₁₀H₁₁]⁻, из реакционного раствора был выделен позиционный изомер 1-2, 1-4 [Cu₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]]:

Cat[B₁₀H₁₁] + 2CuCl + 4(5NPhen) $\xrightarrow{CH_3CN}$ 1-2, 7(8)-10 [Cu₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]] (27)

Из соответствующих реакционных растворов целевые соединения выпадают в виде сольватов 1-2, 7(8)-10 [Cu₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]] · 2CH₃CN (**26**·2CH₃CN) и 1-2, 1-4 [Cu₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]] · 0.85CH₃CN (**27**·0.85CH₃CN). По данным РСА, соединения являются позиционными изомерами, которые различаются типами координирующих ся ребер. О позиционной изомерии в комплексах с *клозо*-декаборатным анионом подробно описано в главе IV.

Согласно данным РСА в обоих комплексах окружение атомов Cu(I) состоит из двух групп BH, образующих трехцентровые двухэлектронные связи CuHB, и атомов N двух молекул (5NPhen). В комплексе 1-2, 7(8)-10 [Cu₂(5NPhen)₄[B₁₀H₁₀]] (рис. 91а) *клозо*декаборатный анион координируется апикальными ребрами B(1)-B(2) и B(8)-B(10) при противоположных апикальных вершинах полиэдра. Связи Cu-B(H) с апикальными атомами бора обоих ребер немного короче связей с экваториальными атомами (Cu(1)-B 2.219(4) и 2.244(4) Å; Cu(2)-B 2.253(4) и 2.280(4) Å). Изомер 1-2, 7(8)-10 является новым в ряду позиционных изомеров с общей формулой [M₂L_n[B₁₀H₁₀]] (n = 2, 4 в зависимости от дентатности лиганда L) (в литературе известны изомеры 1-2, 1-4; 1-2, 6(9)-10; 1-2, 3-7(5-8)).



a)

Рис. 91. Строение изомеров 1-2, 7(8)-10 (а) и 1-2, 1-4 (б) [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀].

Во комплексе 27 (рис. 91б) наблюдается координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ребрами B(1)-B(2) и B(1)-B(4), имеющим 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). Аналогичный 1-2, 1-4 изомер для комплекса серебра [Ag(Ph₃P)₄[B₁₀H₁₀]] был получен ранее [121] также при проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле при использовании протонированного *клозо*-декаборатного аниона Cat[B₁₀H₁₁].

Различия в строении изомеров отражаются в их ИК-спектрах. В спектрах обоих комплексов присутствуют как полосы v(BH) «свободных» ВН-групп, так и ВН-групп, координированных к атому Cu(I). В ИК-спектре комплекса 1-2. 7(8)-10 [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀] проявляется слабая уширенная полоса в интервале 2314-2179 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям v(BH)_{MHB} BH-групп, участвующих в 3с2е взаимодействиях CuHB. В ИК-спектре комплекса 1-2, 1-4 [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀] наблюдаются две уширенные полосы средней интенсивности v(BH)_{MHB} с максимумами около 2230 и 2386 см⁻¹.

Проведение реакций комплексообразования с 2,2'-бипиридиламином показывает, что этот лиганд способствует самопроизвольному окислению меди(I) в реакционном растворе до меди(II) уже при комнатной температуре. *Клозо*-декаборатный анион, обладающий восстановительными свойствами, не способен предотвратить процесс окисления. Эта реакция подробно описана в главе III.

Предотвратить окисление меди(I) под действием кислорода воздуха удалось только при проведении реакции с 2,2'-бипиридиламином на холоду в атмосфере азота. В результате реакции выделены кристаллы искомого биядерного комплекса меди(I) состава [Cu₂(BPA)₂[B₁₀H₁₀]]:

 $[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + 2 BPA \xrightarrow{CH_3CN, ammocdepa asoma} [Cu_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]] (28)$

На рис. 92 представлена модель строения комплекса $[Cu_2^I(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$, т.к. уточнить структуру не представляется возможным. Тем не менее, полученные данные свидетельствуют об образовании комплекса меди(I) с бипиридиламином. В соединении атомы меди(I) координируют кластерный анион бора апикальными ребрами B(1)-B(2) и B(7(8))-B(10). В ИК-спектре комплекса помимо полосы валентных колебаний «свободных» ВН-связей v(BH) с максимумами в области 2530-2420 см⁻¹ присутствует полоса v(BH)_{MHB} средней интенсивности при 2124 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям BH-групп в составе трехцентровых связей CuHB.



Рис. 92. Модель строения комплекса [Cu¹₂(BPA)₂[B₁₀H₁₀]].

II.4.2. Реакции комплексообразования меди(I) в присутствии кластерных анионов бора [B₂₀H₁₈]²⁻ и [B₁₀Cl₁₀]²⁻

О влиянии размера и веса кластерного аниона на процесс комплексообразования свидетельствует тот факт, что оба производных, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, не образуют комплексные соединения меди(I) с *трифенилфосфином* в тех же условиях, в которых $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образует.

При добавлении раствора CuCl к реакционному раствору, содержащему $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ в ацетонитриле, реакционный раствор приобретает желтый цвет, а добавление 2-х кратного избытка Ph₃P по отношению к металлу из реакционного раствора выпадают кристаллы соединения $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [121]. В ходе аналогичной реакции, при добавлении CuCl к раствору $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ или $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ цвет реакционного раствора остается неизменным (бесцветный), при добавлении избытка Ph₃P из реакционного раствора выпадают комплексы меди(I) с трифенилфосфином и хлоридионами в качестве противоионов $[Cu_2(Ph_3P)_3(\mu-Cl)_2]$ и $[Cu(Ph_3P)_3Cl]$ (Рис. 93). Оказалось, что в смеси присутствуют кристаллы как минимум двух соединений. Оба соединения бесцветны, поэтому разделить их, определить выход и провести элементный анализ не представляется возможным. Строение кристаллов определено методом PCA (рис. 93).

 $2 \operatorname{CuCl} + 4 \operatorname{Ph}_{3}P + (\operatorname{Et}_{3}\operatorname{NH})_{2}[\operatorname{An}] \xrightarrow{DMF, \ 1 \operatorname{Mecsu}} [\operatorname{Cu}_{2}(Ph_{3}P)_{3}(\mu-\operatorname{Cl})_{2}] + [\operatorname{Cu}(Ph_{3}P)_{3}\operatorname{Cl}]$

$$[An]^{2-} = [B_{20}H_{18}]^{2-}$$
или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

Соединение [Cu₂(*Ph*₃P)₃(µ-Cl)₂] в литературе не описано, комплекс представляет собой биядерный комплекс меди с мостиковыми атомами хлора. Синтез и строение моноядерного комплекса [Cu(*Ph*₃P)₃Cl] приводится в [179].



Рис. 93. Строение соединений [Cu₂(*Ph*₃P)₃(µ-Cl)₂] (а) и [Cu(*Ph*₃P)₃Cl] (б).

Присутствие хлорид-ионов в системе не позволяет синтезировать комплексы с кластерными анионами бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, т.к. хлорид-ионы выводят образующиеся трифенилфосфиновые комплексы из реакционного раствора.

II.5. Реакции комплексообразования серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

При проведении реакций комплексообразования серебра(I) с солями кластерных анионов бора в присутствии органических лигандов синтезированы комплексные соединения, представляющие собой моноядерные, биядерные и полимерные комплексы серебра(I). В качестве органических лигандов использовали Ph₃P, Bipy, BPA, Phen, NH₃.

I.5.1. Реакции комплексообразования серебра(I) с декагидро-*клозо*декаборатным анионом [**B**₁₀**H**₁₀]²⁻

В литературе описано несколько комплексов общей формулы $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$, которые являются позиционными изомерами. Изомер 1-2, 6(9)-10 получен при взаимодействии соли $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ с $[Ag(Ph_3P)_3NO_3]$ в ацетонитриле [120, 121]; 1-2, 3-7 (5-8) изомер получен при проведении реакции в системе ацетонитрил/ТФУ [125]; 1-2, 1-4 изомер получен при использовании в качестве исходного реагента протонированной формы кластерного аниона бора, ундекагидро-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ [121]. Кроме того, при проведении реакции при температуре получен полимерный комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]_n$ [123]. Во всех случаях использовали комплекс $[Ag(Ph_3P)_3NO_3]$, т.е. при проведении реакции соблюдали соотношение $Ag : Ph_3P = 1:3$.

Принимая во внимание, что состав и строение образующихся продуктов реакции зависит от соотношения реагентов, в настоящей работе реакция была проведена в 5кратном избытке трифенилфосфина в диметилформамиде. Первоначально к соли Cat₂[B₁₀H₁₀] добавляли избыток лиганда, а затем приливали раствор AgNO₃. Порядок приливания реагентов в данной реакции важен, т.к. в случае добавления AgNO₃ к Cat₂[B₁₀H₁₀] из реакции может выпадать [Ag₂[B₁₀H₁₀]].

При проведении реакции комплексообразования серебра(I) с трифенилфосфином в ДМФ синтезирован комплекс серебра(I) [Ag(Ph₃P)₄][(Ph₃P)₂Ag[B₁₀H₁₀]].

 $\operatorname{Cat}_{2}[B_{10}H_{10}] + 5 \operatorname{Ph}_{3}P + \operatorname{AgNO}_{3} \xrightarrow{DMF} [\operatorname{Ag}(\operatorname{Ph}_{3}P)_{4}][(\operatorname{Ph}_{3}P)_{2}\operatorname{Ag}[B_{10}H_{10}]] (93)$

Согласно данным РСА (рис. 94), катионная часть комплекса представляет собой катионный комплекс серебра $[Ag(Ph_3P)_4]^+$, а анионная часть - моноядерный комплекс серебра с кластерным анионом бора и двумя молекулами трифенилфосфина $[(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]^-$, в котором серебро координирует кластерный анион по ребру, соединяющему два экваториальных пояса. Получение моноядерного анионного комплекса серебра с *клозо*-декаборатным анионом обнаружено впервые.



Рис. 94. Строение [Ag(Ph₃P)₄][(Ph₃P)₂Ag[B₁₀H₁₀]].

При изучении координационных свойств кластерных анионов бора важно определить влияние заместителя на свойства кластерного аниона бора в реакциях комплексообразования и сравнить координационную способность исходного кластера бора и его замещенных производных. Принимая во внимание тот факт, что комплексы со связью Ag...Hal-В получены для бромо- и иодо-замещенных производных карборанов [180-182] и пергалогенированного клозо-декаборатного аниона [Ag[B₁₂Cl₁₂]]_n [139], мы провели реакцию комплексообразования серебра(I), используя в качестве исходных реагентов смесь, содержащую соль клозо-декаборатного аниона И его монохлорзамещенного производного. Обнаруженная ранее возможность варьирования положения металла вокруг клозо-декаборатного аниона позволила нам разработать две различные синтетические стратегии.

Согласно первому пути, исходную смесь $[Bu_4N][B_{10}H_{10}] + [Bu_4N][B_{10}H_9Cl]$ в дихлорэтане обрабатывали AgNO₃ в ацетонитриле, выпавшую серебряную соль $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ растворяли в растворе избытка Ph₃P в ацетонитриле. Из реакционного раствора выпадали кристаллы $[Ag(PPh_3)_4][Ag(B_{10}H_{9.14}Cl_{0.86})(PPh_3)_2]$ (рис. 95а), содержащие в катионной части $[Ag(Ph_3P)_4]^+$, а в анионной - моноядерный комплекс серебра с сокристаллизуюущимися анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$. В моноядерном комплексе атом серебра координирует кластерный анион по апикальному ребру.

$$[Bu_{4}N]_{2}[B_{10}H_{10-x}Cl_{x}] + AgNO_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{4}Cl_{2}/CH_{3}CN} [Ag_{2}[B_{10}H_{10-x}Cl_{x}]]; x = 0 \text{ or } 1$$
$$[Ag_{2}[B_{10}H_{10-x}Cl_{x}]] \xrightarrow{Ph_{3}P \text{ isobstrok, } CH_{3}CN} [Ag(Ph_{3}P)_{4}] [Ag(Ph_{3}P)_{2}[B_{10}H_{10-x}Cl_{x}]] (94)$$

Интересно, что в полученном соединении атом серебра координирует борный кластер со стороны, противоположной положению атому хлора (рис. 95а). Аналогичное расположение атома серебра относительно атома галогена обнаружено в известном полимерном комплексе { $[Ag(CH_3CN)_3]_2[Ag[2-B_{10}H_9F]]_2$ } с атомом фтора в качестве заместителя (см. рис. 52) [138].



Рис. 95. Строение моноаниона [9,10-Ag[2-B₁₀H₉Cl](PPh₃)₂]⁻, основного компонента кристалла [Ag(PPh₃)₄][Ag(B₁₀H_{9.14}Cl_{0.86})(PPh₃)₂] (**94**) (а); строение моноаниона [3,7-(PPh₃)₂Ag[2-B₁₀H₉Cl]]⁻ в соединении [Ag(PPh₃)₄][(PPh₃)₂Ag[B₁₀H_{9.5}Cl_{0.5}]] (**95**) (б).

Согласно другому пути реакции комплексообразования, к раствору исходной смеси солей $[Bu_4N]_2[B_{10}H_{10}]$ и $[Bu_4N]_2[B_{10}H_9Cl]$ в ДМФА добавляли AgNO₃ и Ph₃P, растворенные в ДМФА. В этом случае из реакционного раствора выпадают кристаллы изомерного комплекса $[Ag(PPh_3)_4][Ag[B_{10}H_{9.5}Cl_{0.5}](PPh_3)_2]$ (95), который также содержит сокристаллизующиеся $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$, однако в полученном соединении атом серебра координируется к экваториальному ребру 3-7 (рис. 956). Образующийся кристалл изоструктурен вышеописанному комплексу $[Ag(Ph_3P)_4][(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]$.

Анализируя полученные данные, видно, что введенный атом хлора не приводит к изменению координирующих свойств кластерного аниона бора, так что по обеим реакциям получены кристаллы, в которых сокристаллизуются оба кластерных аниона бора - незамещенный $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и замещенный $[B_{10}H_9Cl]^{2}$. В обоих соединениях атом хлора не образует связей с атомом серебра, так что связь AgHB оказывается более предпочтительной, чем связь Ag...Cl-B.

Использование Cat₂[B₁₀H₁₀] для проведения реакций комплексообразования серебра(I) в присутствии лигандов L позволяет проводить реакцию в органических растворителях, однако проведение реакции в воде может приводить к синтезу побочных продуктов ввиду низкой растворимости клозо-декабората Cat₂[B₁₀H₁₀] или комплекса серебра Cat[Ag[B₁₀H₁₀]] в воде. В частности, при взаимодействии (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] с нитратом серебра и раствором аммиака были получены кристаллы анионного комплекса серебра(I) $Et_3NH[Ag[B_{10}H_{10}]],$ строение которого описано в литературе [114]. Взаимодействие (Ph₄P)₂[B₁₀H₁₀] с нитратом серебра и трифениламином привело к синтезу аналогичного комплекса $Ph_4P[Ag[B_{10}H_{10}]]$ (98). Строение соединения установлено методом РСА (рис. 96). Соединение построено, как и известные анионные комплексы серебра с кластерными анионами бора, из бесконечных цепей, образованных чередованием клозо-декаборатного аниона и атомов серебра(I) и катионов органического лиганда. В соединении наблюдается реберно-граневая координация клозо-декаборатного аниона. Расстояния Ag-B составляют 2.441–2.547 Å, Ag-H 2.092–2.455 Å.



Рис. 96. Фрагмент анионного комплекса $Ph_4P[Ag[B_{10}H_{10}]]$.

Представленные данные показывают, что в присутствии в реакционном растворе крупных катионов Cat (Cat = Cs⁺, Ph₄P⁺ и т.д.) предпочтительным является образование полимерных анионных комплексов серебра(I) Cat[Ag[B₁₀H₁₀]] ввиду их низкой растворимости, а не получение комплексов с органическими лигандами NH₃ или Ph₃N.

При проведении реакций комплексообразования серебра(I) с азагетероциклическими лигандами L удобным реагентом является [Ag₂[B₁₀H₁₀]], так как не содержит дополнительных катионов, которые могут привести к побочным продуктам.

 $[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + Bipy \xrightarrow{CH_3CN} {[Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_n (87)}$

При взаимодействии $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Віру в ацетонитриле получен полимерный комплекс $\{[Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]\}_n$, строение которого представлено на рис. 976. Соединение построено из цепей, образованных чередованием клозо-декаборатных анионов и атомов серебра, к каждому атому серебра координирована одна молекула бипиридила. Расстояния в структуре составляют Ag–B 2.526-2.781 Å, Ag-H 1.986–2.210 Å.



Рис. 97. Фрагмент полимерного комплекса ${[Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_n}$.

В ИК-спектре соединения **87** присутствует интенсивная полоса валентных колебаний «свободных» связей В-H v(BH) с максимумом при 2488 см⁻¹ и плечо в области 2400–2300 см⁻¹, которое можно отнести к полосе валентных колебаний ВН-групп, координированных к металлу v(BH)_{MHB}. Аналогичные невыраженные полосы v(BH)_{MHB}, которые проявляются в спектре в виде плеча, характерны для полимерных соединений с

координированными кластерными анионами бора, т.к. в соединениях присутствует большое число связей AgHB с разными геометрическими параметрами (угол AgHB, расстояния Ag-H, Ag-B), что приводит к уширению и сглаживанию полосы v(BH)_{MHB}.

Получение аналогичных полимерных комплексов $\{[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]\}_n$ (L = Phen (88), BPA (89)) можно предположить по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии продуктов реакции $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с BPA и Phen в ацетонитриле:

 $[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + L \xrightarrow{CH_3CN} {[Ag_2(L)_2[B_{10}H_{10}]]_n (L = BPA (89), Phen (88))}$

В ИК-спектре соединений **87-89** (рис. 98а) в области валентных колебаний ВНсвязей наблюдаются те же полосы, что и в спектре полимерного комплекса с Віру, строение которого определено методом РСА. Соединения выпадают из реакционного раствора с количественным выходом в виде мелкокристаллического осадка, что не позволяет исследовать соединения методом РСА.



Рис. 98. ИК-спектры комплексов в области валентных колебаний ВН-связей (2500–2300 см⁻¹): полимерные комплексы $\{[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]\}_n$ (слева), биядерные комплексы $[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]$ (справа).

Проведение реакции комплексообразования серебра(I) в ДМФА приводит к получению биядерных комплексов серебра(I) с мостиковым *клозо*-декаборатным анионом и концевыми лигандами L.

$$[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + L \xrightarrow{DMF} [Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]$$
$$(L = Phen (90), Bipy(91), BPA (92))$$

В ИК-спектрах соединений **90-92** наблюдается сильное изменение в области валентных колебаний связей ВН по сравнению со спектрами полимерных соединений. В ИК-спектрах комплексов $[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]$ (L = Phen, Bipy, BPA) присутствуют две полосы с выраженными максимумами, полоса некоординированных ВН-групп v(BH) с максимумом около 2490 см⁻¹ и полоса v(BH)_{MHB} с максимумом около 2350 см⁻¹ (рис. 986).

Комплекс с ВРА удалось выделить в виде монокристаллов, подходящих для РСА. Согласно полученным данным соединение представляет собой биядерный комплекс. В кристалле присутствуют две молекулы диметилформамида (рис. 99). Расстояния в структуре составляют Ад–В 2.382–2.490 Å, Ад–Н 1.982–2.055 Å.



Рис. 99. Строение [Ag₂(BPA)₂[B₁₀H₁₀]]·2DMF.

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что реакции комплексообразования серебра(I) с азагетероциклическими лигандами в ацетонитриле и ДМФА протекают по-разному. Исходный [Ag₂[B₁₀H₁₀]] представляет собой полимерное соединение, и, по всей видимости, в ацетонитриле его диссоциация протекает не полностью, т.к. исходный комплекс практически не растворяется. По-видимому, в реакционном растворе серебро остается координировано клозо-декаборатным анионом, на что указывает ИК-спектр [Ag₂[B₁₀H₁₀]] в виде суспензии в вазелиновом масле в области валентных колебаний B-H наблюдаются две полосы, v(BH)_{MHB} координированных BH групп и v(BH) свободных BH-групп (рис. 100а). В ИК спектре раствора [Ag₂[B₁₀H₁₀]] (рис. 100б) в ДМФА, в котором комплекс хорошо растворяется, присутствует одна полоса v(BH) не координированных к металлу BH-групп. Тут можно предполагать, что BH группы ассоциированы с растворителем, поэтому в спектре присутствует только одна полоса (нет полос от апикальных и экваториальных ВН групп).



Рис. 100. ИК-спектры [Ag₂[B₁₀H₁₀]] в твердом виде (а) и раствора в ДМФ (б).

Согласно данным РСА и ИК-спектроскопии, можно предположить следующую схему образования биядерных и полимерных комплексов серебра (Схема 3). В ацетонитриле диссоциация исходного полимерного $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]_n$ протекает не полностью, кластерный анион в реакционном растворе остается частично координирован к атому серебра(I). В этом случае добавление лиганда L приводит к осаждению полимерных комплексов $[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]_n$. Отметим, что в литературе изучался раствор серебряной соли монокарборана $[Ag[CB_{11}H_{12}]$ в бензоле и дихлорметане методами ИК- и ¹¹В ЯМР-спекроскопии [180, 183] и был сделан вывод о сохранении связей AgHB в изучаемых растворах.

В ИК-спектре раствора $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ в ДМФА полоса валентных колебаний координированных связей v(BH)_{MHB} не наблюдается, что позволяет предполагать полную диссоциацию соединения на анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и катионы $[Ag(DMF)_n]^+$ (n = 2, 3). В этом случае добавление органического лиганда приводит к синтезу биядерного комплекса $[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]$.



Схема 3. Образование биядерных и полимерных комплексов серебра [Ag₂L₂[B₁₀H₁₀]].

При образовании биядерных комплексов металлов с мостиковым клозодекаборатным анионом и концевыми органическими лигандами в ацетонитриле атомы металла координируют кластерный анион бора апикальными ребрами или гранями при разных апикальных вершинах. Участие апикальных вершин объясняется их несколько большей электроотрицательностью по сравнению с экваториальными атомами бора [17]. Возможный механизм процесса комплексообразования представлен на Схеме 4.



Схема 4. Предполагаемый механизм образования биядерных комплексов в ацетонитриле.

В случае проведения реакций комплексообразования исходя из протонированной формы *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ для комплексов меди(I) и серебра(I) (1-2, 1-4 $[Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]$ описан выше, 1-2, 1-4 $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]$ описан в [121]) получены изомеры 1-2, 1-4 с двумя апикальными координирующимися ребрами при одной апикальной вершине. Можно предположить, что в реакционном растворе *протон*, прецессирующий вокруг апикальной вершины при комнатной температуре [45, 50], *сохраняется при кластерном анионе* и конкурирует с атомом металла, так что оба атома серебра(I) координируют кластерный анион бора по противоположной апикальной вершине, что приводит к образованию 1-2, 1-4 изомера [$M_2L_{2x}[B_{10}H_{10}]$] (Схема 5).



Схема 5. Вероятный механизм образования биядерных комплексов в ацетонитриле

при использовании [В₁₀Н₁₁]⁻.

При проведении реакции комплексообразования в избытке лиганда L образуется крупный катион $[Ag(Ph_3P)_4]^+$, который выпадает из реакционного раствора с анионным комплексом $[(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]^-$. При проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле и ДМФА были синтезированы также изомеры моноядерного анионного комплекса $[(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]^-$ с апикальным и экваториальным расположением атома серебра(I) вокруг кластерного аниона, соответственно. По-видимому, молекула ацетонитрила не влияет на процесс комплексообразования, являясь исключительно растворителем в данной системе, что приводит к апикальному расположению атома серебра. Фактически, реакция комплексообразования останавливается на первой стадии процесса, описанного на Схеме 4.

При проведении реакции в DMF получен комплекс серебра с экваториальной координацией борного кластера. Его образование можно объяснить длительным нахождением комплекса в растворенном виде, что позволяет получать термодинамически более устойчивый продукт с более симметичным расположением металла в экваториальном положении борного кластера (Схема 6).



Схема 6. Схематическое строение моноядерных анионных комплексов $[(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]^-$: 1-2 изомер (из CH₃CN) и 2-6(9) изомер (из DMF).

II.5.2 Реакции комплексообразования с декахлоро-клозо-декаборатным анионом

Несмотря на то, что введение одного атома хлора не приводит к изменениям в реакционной способности *клозо*-декаборатного аниона, как было показано на примере реакций комплексообразования серебра(I) с Ph_3P , поведение декахлоро-*клозо*-декаборатного аниона в реакциях комплексообразования существенно отличается от исходного незамещенного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Как было описано в обзоре литературы, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образует большое количество нейтральных и анионных комплексов с

атомами меди(I) и серебра(I) Cat[M[B₁₀H₁₀]] и [M₂[B₁₀H₁₀]], а добавление дополнительных органических лигандов, таких как Ph₃P, Bipy, Phen, BPA, 5NPhen, как описано в настоящем исследовании, приводит к синтезу полимерных и биядерных комплексов [M₂L_x[B₁₀H₁₀]]. Следует отметить, что соединение [Ag₂[B₁₀H₁₀]] выпадает из реакционных растворов солей *клозо*-декаборатного аниона при добавлении водного раствора избытка AgNO₃, при этом кластерный анион бора полностью выводится из реакционного раствора, что можно использовать для количественного определения содержания кластерного аниона бора в растворе.

Добавление нитрата серебра к реакционному раствору, содержащему соль $K_2[B_{10}Cl_{10}]$, не приводит к синтезу целевого комплекса серебра(I). Оказалось, что из реакционного раствора с течением времени выпадает сольват $K_2[B_{10}Cl_{10}]\cdot H_2O$ (**117**·H₂O), строение которого рассмотрено в разделе IV.

Таким образом, очевидно, что получение искомого комплекса серебра(I) необходимо проводить в отсутствие конкурентоспособных катионов в реакционном растворе, способных образовывать менее растворимые соединения. Аналогичная реакция с натриевой солью Na₂[B₁₀Cl₁₀] и добавление ДМФА привела к получению кристаллов [Ag₂[B₁₀Cl₁₀](DMF)₂]_n (рис. 101).

 $Na_{2}[B_{10}Cl_{10}] + AgNO_{3} \xrightarrow{H_{2}O/DMF} [Ag_{2}[B_{10}Cl_{10}](DMF)_{2}]_{n}$ (99)



Рис. 101. Строение [Ag₂[B₁₀Cl₁₀](DMF)₂]_n.

Соединение $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ представляет собой координационный полимер, построенный из анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$, атомов серебра и координированных молекул ДМФА. Два атома серебра стянуты молекулами ДМФА, расстояние Ag-Ag в кристалле составляет 3.202 Å, длины связей Ag-B составляют 2.636–2.828 Å.

Добавление [Ag(Ph₃P)₃NO₃], растворенного в ДМФА, к раствору, содержащему $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ в системе вода/ДМФА, приводит к синтезу комплексного соединения серебра(I) с трифенилфосфином и перхлорированным *клозо*-декаборатным анионом состава [Ag₂(Ph₃P)₃(H₂O)][B₁₀Cl₁₀]·2DMF. В этом соединении атом серебра координирует три молекулы трифенилосфина и молекулу воды (рис. 102). Наличие ДМФА необходимо, т.к. [Ag(Ph₃P)₃NO₃] не растворяется в воде.

 $K_{2}[B_{10}Cl_{10}] + [Ag(Ph_{3}P)_{3}NO_{3}] \xrightarrow{DMF} [Ag_{2}(Ph_{3}P)_{3}(H_{2}O)][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF (96 \cdot 2DMF)$



Рис. 102. Строение [Ag₂(Ph₃P)₃(H₂O)][B₁₀Cl₁₀]·2DMF.

При использовании в качестве дополнительного лиганда *аммиака* был получен аммиачный комплекс серебра с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, в котором серебро координирует две молекулы аммиака, а хлорированный кластерный анион бора расположен во внешней сфере. Для получения соединения к водному раствору $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ и AgNO₃ добавляли раствор NH₃·H₂O, согласно следующей схеме:

 $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + AgNO_3 + NH_3 \cdot H_2O \xrightarrow{H_2O} [Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}] (97)$

В ИК спектрах солей перхлорированного аниона наблюдаются две интенсивные широкие полосы v(BCl) с максимумами около 1150 и 1010 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям апикальных и экваториальных групп B-Cl. Контакты Ag...Cl, которые можно предполагать по данным PCA, никак не проявляются в ИК-спектрах. В отличие от контактов BH-групп в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, координация которых в комплексах приводит к резким изменениям в их ИК спектрах, этот метод не позволяет говорить о наличие специфических взаимодействий Ag...Cl в анионе $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

Наши исследования показали, что метод 35 Cl ЯКР-спектроскопии может использоваться для получения данных об этом типе взаимодействия. Подробнее применение ЯКР-спектроскопии применительно к солям и комплексам аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ описано в главе IV, посвященной специфическим взаимодействиям.



Рис. 103. Строение [Ag(NH₃)₂]₂[B₁₀Cl₁₀]: а) строение независимой ячейки; б) окружение атома серебра(I) в структуре.

Из реакционного раствора выпадали крупные игольчатые кристаллы соединения $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$. Согласно данным РСА (рис. 103), катион $[Ag(NH_3)_2]^+$ практически линейный, угол N-Ag-N составляет 178.9°. Расстояния Ag-Cl в структуре составляют от 3.257 до 3.464 Å. По данным РСА можно предполагать наличие специфических Ag...Cl взаимодействий, подробнее этот вопрос рассмотрен в главе IV.

Добавление азагетероциклических лигандов к реакционному раствору, содержащему $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ и AgNO₃ в ДМФА, приводит к восстановлению серебра(I) и выпадению его в виде металлического осадка. Видимо, *клозо*-декаборатный анион стабилизирует серебро(I) в реакционном растворе, тогда как его перхлорированный аналог не способен к этому.

II.5.3. Реакции комплексообразования с димерным кластером $\left[B_{20}H_{18}\right]^{2-}$

Исследование реакций комплексообразования серебра(I) с димерным анионом $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ показало, что введение AgNO₃ так же как и для пергалогенированного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ не приводит к синтезу соответствующих солей серебра(I), в отличие от исходного *клозо*-декаборатного аниона, выпадающего в виде комплекса $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с количественным выходом. Атом серебра(I) имеет сродство к *клозо*-декаборатному аниону, этим объясняется большое разнообразие комплексов с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом, при этом нет ни одного комплекса серебра(I), в котором *клозо*-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ находился бы во внешней сфере и не был координирован к атомам серебра(I).

Для более крупных анионов $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образование соответствующих солей Ag₂[An] (An = $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$) из водных растворов

при использовании в качестве исходных реагентов $K_2[B_{10}Cl_{10}]$, $[Na_2B_{10}Cl_{10}]$, $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ и AgNO₃ не наблюдается.

Взаимодействие [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ с нитратом серебра и двукратном избытком *трифенилфосфина* или комплексом [Ag(Ph₃P)₃]NO₃ в ДМФА привело к получению комплекса [Ag₂(Ph₃P)₆[*trans*-B₂₀H₁₈]].

 $2[Ag(Ph_3P)_3]NO_3 (20) + (Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF} [Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ (101)

 $2 \text{ AgNO}_3 + 4 \text{ Ph}_3\text{P}$

Согласно данным РСА, в соединении $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ (101) два атома серебра координируют по три молекулы трифенилфосфина и противоположные апикальные ВН-группы димерного кластерного аниона (рис. 104а). Расстояния Ag-B и Ag-H составляют 3.374 и 2.301 Å соответственно, угол AgHB равен 159.6°. В большинстве комплексов серебра(I), образуемых *клозо*-декаборатным анионом, угол AgHB находится в интервале 110-130°, указывая на образование трехцентровой двухэлектронной связи (AgHB), в которой все три атома попарно связаны друг с другом (см. рис. 24). Значение угла (AgHB), равное 159.6°, позволяет говорить о том, что в соединении $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans B_{20}H_{18}]]$ реализуется промежуточная связь между трехцентровой двухэлектронной связью (AgHB) и теоретически возможной связью через мостиковый атом водорода Ag-H-B с развернутым углом AgHB, равным 180°. Отметим, что такого рода связи в комплексах *клозо*-декаборатного аниона не были обнаружены.

Как было отмечено в литературном обзоре, для *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ был разработан метод направленного синтеза комплексов общей формулы $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$. В ацетонитриле реакция между $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ и $[Ag(Ph_3P)_3]NO_3$ привела к синтезу комплекса с положением атомов металла по апикальным ребрам при разных вершинах, ребрам 1-2, 6(9)-10 [120, 121]; в системе CF₃COOH/CH₃CN был синтезирован 1-2, 3-7(5-8) изомер с расположением атомов металла по апикальному и экваториальному ребру [125].

Учитывая геометрию димерного кластерного аниона, аналогичный подход был использован и для реакций комплексообразования серебра(I) с димерным кластером бора. Проведение изучаемой реакции комплексообразования в ДМФА в присутствии трифторуксусной кислоты привело к получению комплекса [Ag₂(Ph₃P)₄[*trans*-B₂₀H₁₈]] с расположением атомов металла по экваториальным ребрам борного кластера.

 $2 \operatorname{AgNO}_3 + 4 \operatorname{Ph}_3P + (\operatorname{Et}_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF/CF_3COOH} [\operatorname{Ag}_2(\operatorname{Ph}_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]] (102)$



Рис. 104. Строение [Ag₂(Ph₃P)₆[*trans*-B₂₀H₁₈]] (**101**) (a) и [Ag₂(Ph₃P)₄[*trans*-B₂₀H₁₈]] (**102**) (б).

Согласно данным РСА, в соединении $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$ (102) каждый атом серебра координирует по две молекулы трифенилфосфина и кластерный анион бора по ребру между двумя экваториальными поясами аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (рис. 1046). Расстояния Ag-B и Ag-H составляют 2.871, 2.680 и 2.015, 2.395 Å соответственно, углы AgHB равны 114.4, 103.5°. Координация атомов серебра по ребру 5-8 кластера соответствует обнаруженному ранее в комплексе серебра с *клозо*-декаборатным анионом 1-2, 3-7 (5-8) [Ag₂(Ph₃P)₄[B₁₀H₁₀]] (см. рис. 37), полученным также в присутствии ТФУ.

Третий изомер для $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ с координирующими ребрами 1-2 и 1-4 при одной апикальной вершине получен при использовании в качестве исходного реагента протонированной формы, аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ [121]. Попытка синтеза аналогичной протонированной соли димерного кластера не увенчалась успехом, из системы ацетонитрил/CF₃COOH, в которой образуется $[B_{10}H_{11}]^{-}$, для $[trans-B_{10}H_{18}]^{2-}$ получены кристаллы $(Ph_4P)_2[trans-B_{10}H_{18}]$ (рис. 105а). Вероятно, для синтеза $[B_{20}H_{19}]^{-}$ следует использовать более сильные протонирующие агенты, например, безводный HF.



Рис. 105. Строение $(Ph_4P)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ ·CH₃CN (а) и [Ag(Ph₃P)₄][Ag(Ph₃P)₃(H₂O)][trans-B₂₀H₁₈]] (б).

Проведение реакции комплексообразования сереьра(I) с $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ в ДМФА в избытке Ph_3P привело к получению комплекса серебра $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans-B_{20}H_{18}]$ (**103**) с внешнесферным кластерным анионом:

 $2 \text{ AgNO}_3 + 8 \text{ Ph}_3\text{P} + [B_{20}H_{18}]^{2-} \xrightarrow{DMF} [Ag(\text{Ph}_3\text{P})_4][Ag(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H}_2\text{O})][trans-B_{20}H_{18}] (103)$

Согласно данным РСА, в соединении [Ag(Ph₃P)₄] [Ag(Ph₃P)₃(H₂O)] [trans-B₂₀H₁₈] (рис. 1056) димерный кластерный анион [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ находится во внешней сфере. В выступают два катионных комплекса серебра: тетракискачестве катиона трифенилфосфин-серебро(I) и аква-трис-трифенилфосфинсеребро(I). Расстояния Ад-Р составляют около 2.5Å. Данный комплекс интересен тем, что подтверждает более низкую координирующую способность димерного борного кластера В реакциях комплексообразования, т.к. для родительского клозо-декаборатного аниона аналогичная реакция провидит к получению соединения, состоящего из моноядерного анионного комплекса серебра $[Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]^{-1}$ и катионного комплекса серебра $[Ag(Ph_3P)_4]^{+1}$.

ИК-спектры внутрисферных комплексов $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ (101) И $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$ (102) и внешнесферного $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans-B_{20}H_{18}]]$ В₂₀Н₁₈] (**103**) имеют существенный различия в области валентных колебаний ВН-групп (рис. 106). В спектре [Ag₂(Ph₃P)₆[trans-B₂₀H₁₈]], в котором координация борного кластера реализуется за счет двух связей Ag-H-B, присутствует узкая малоинтенсивная полоса v(BH)_{МНВ}, соответствующая колебаниям ВН-групп в составе 3ц2э связи (с максимумом при 2405 см⁻¹), и широкая интенсивная полоса некоординированных ВН-групп с максимумом около 2520 см⁻¹. В спектре комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$, в котором кластерный анион бора координирован к атомам серебра двумя экваториальными ребрами, в области валентных колебаний связей В-Н наблюдается расщепленная полоса 2552 И 2520 $c M^{-1}$, $\nu(BH)$ с максимумами около которые соответствуют некоординированным ВН-группам. Менее интенсивные полосы v(BH)_{AgHB} с максимумами около 2477 и 2428 см⁻¹ соответствуют ВН-группам, координированным к атомам серебра. В спектре внешнесферного комплекса $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans-B_{20}H_{18}]$ в области валентных колебаний связей В-Н наблюдается интенсивная широкая полоса v(BH) с максимумами около 2534 и 2504 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям некоординированных ВН-групп. Полосы v(BH)_{AgHB} в спектре отсутствуют, что указывает на расположение бороводородного кластера во внешней сфере. В спектрах всех трех комплексов в области 1600-700 см⁻¹ присутствует полный набор полос поглощения, соответствующий наличию в кристаллах координированных молекул трифенилфосфина.



Рис. 106. ИК-спектры комплексов серебра в области валентных колебаний v(BH), см^{-1:} [Ag₂(Ph₃P)₆[*trans*-B₂₀H₁₈]] (1), [Ag₂(Ph₃P)₄[*trans*-B₂₀H₁₈]] (2) и [Ag(Ph₃P)₄][Ag(Ph₃P)₃(H₂O)][*trans*-B₂₀H₁₈] (3).

Поведение димерного кластера $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ отличается от родительского *клозо*декаборатного аниона в реакциях комплексообразования серебра(I) в присутствии азагетероциклических лигандов. Как было обнаружено в ходе настоящего исследования, *клозо*-декаборатный анион образует большое количество полимерных, биядерных и моноядерных комплексов с лигандами Віру, ВРА, Phen. В отличие от него, при добавлении азагетероциклического лиганда L к соли $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА протекает реакция серебряного зеркала, серебро выпадает из реакционного раствора в виде черного осадка, при этом кластерный анион бора разлагается с образованием боратов.

 $AgNO_3 + 2 Bipy$ или 2 BPA+ (Et₃NH)₂[*trans*-B₂₀H₁₈] \xrightarrow{DMF} Ag↓

В ацетонитриле реакция не протекает, из реакционных растворов кристаллизуются исходные реагенты. Очевидно, $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ не стабилизирует серебро(I) в присутствии N-лигандов. Возможность получения комплексов $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ с Ph₃P объясняется восстановительной способностью самого Ph₃P и стабилизацией серебра(I) в растворе, т.к. известно, что он способен восстанавливать медь(II) и образовывать комплекс меди(I) [Cu^I(Ph₃P)₂NO₃] из нитрата меди(II) [184].

Добавление Ph_3P в реакционный раствор, содержащий азагетероциклический лиганд ВРА, AgNO₃ и соль димерного кластера, не предотвращает реакцию серебряного зеркала. Из реакционного раствора после длительного упаривания выпадает вышеописанный комплекс [Ag₂(Ph₃P)₆[*trans*-B₂₀H₁₈]] в виде черных кристаллов, черный цвет кристаллов обусловлен включением Ag⁰ в кристалл. ВРА в реакцию комплексообразования не вступает.

Полученные результаты указывают на меньшую восстановительную активность димерного кластера по сравнению с исходным *клозо*-декаборатным анионом и его меньшую комплексообразующую способность.

Суммируя данные о реакционной способности кластерных анионов в реакциях комплексообразования серебра, можно сделать вывод о том, что ход реакций зависит от реакционной способности кластеров $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_9C1]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. *Клозо*-декаборатный анион образует большое число комплексов серебра с Віру, Phen, BPA, Ph₃P, которые могут быть полимерными, биядерными или моноядерными.

Поведение аниона $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ с одним введенным атомом хлора в кластер аналогично незамещенному аниону, при этом серебро(I) координирует монозамещенное производное $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ с противоположной стороны относительно введенного атома хлора.

Полное хлорирование приводит к резкому изменению свойств борного кластера. Образование соли $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]$ из водных растворов не наблюдается, тогда как $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ выпадает с количественным выходом. Из ДМФА синтезирован полимерный комплекс $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]](DMF)_2]_n$, из воды – амминный комплекс $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$. В солях и комплексах с декахлоро-*клозо*-декаборатным анионом наблюдаются многочисленные дальние контакты Ag...Cl, которые могут быть идентифицированы методом ³⁵Cl ЯКР-спектроскопии. Подробнее они описаны в главе IV.

Получено несколько комплексов серебра(I) с анионом $[trans-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ и трифенилфосфином с дентатностью борного кластера 4, 2 и 0, что указывает на более низкие координирующие свойства димерного борного кластера как лиганда вследствие образования практически линейной связи Ag-H-B в $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ и образование комплекса $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans-B_{20}H_{18}]]$ с внешнесферным димерным кластером. Для *клозо*-декаборатного аниона подобных соединений обнаружено не было; во всех изветных комплексах серебра(I) атом серебра связан с *клозо*-декаборатным анионом по ребру с образованием 3ц2э связи (MHB), угол MHB около 120° (дентатность равна 4).

134

III. Реакционная способность кластерных анионов бора [B₁₀H₁₀]²⁻ и его производных [B₁₀Cl₁₀]²⁻, [B₂₀H₁₈]²⁻ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов L: конкурирующие реакции

В предыдущей главе обобщены сведения о реакционной способности *клозо*декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ и его производных в реакциях комплексообразования, которые включали исключительно обмен лигандами. Тем не менее, во многих реакциях комплексообразования образуются продукты «побочных» реакций, выход которых зачастую могут превышать выход комплексов, полученных в результате реакций комплексообразования.

Способность некоторых изученных металлов (медь, золото, железо, кобальт) образовывать устойчивые соединения в двух степенях окисления (отличных от нуля) и существование равновесия между ними, а также способность *клозо*-декаборатного аниона участвовать в окислительно-восстановительных взаимодействиях создает почву для протекания ряда «побочных» процессов, сопутствующих комплексообразованию. Эти процессы включают в себя окислительно-восстановительные реакции с участием атомов металлов и борных кластеров, реакции протонирования лигандов, гидролиза катионов металлов, а также реакции замещения терминальных атомов водорода, обнаруженные для $\kappa n 0 30$ -декаборатного аниона [$B_{10}H_{10}$]²⁻.

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

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2}$ относится к лигандам, которые обладают восстановительными свойствами. Известно, что он способен восстанавливать медь(II) до меди(I) при взаимодействии с водным раствором CuSO₄ с образованием комплексов Cat[CuB₁₀H₁₀] [10].

 $Cat_{2}[B_{10}H_{10}] + Cu^{2+} \xrightarrow{H_{2}O} [Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]]$ или $Cat[Cu^{I}B_{10}H_{10}] + бораты$

Кроме того, описана также его способность восстанавливать железо(III) до железа(II) в водном растворе и органических растворителях, переходя в димерный кластер $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ [166, 167]. В связи с этим проведение реакций комплексообразования в присутствии металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления (медь, железо, кобальт, золото), позволяет синтезировать комплексы металлов в разных степенях окисления, в том числе смешанновалентные соединения металлов.

Ш.1.1. Получение комплексов меди(II) с органическими лигандами в отсутствие *клозо*-декаборатного аниона

Как известно, в растворах на воздухе существует равновесие между окисленной Cu(II) и восстановленной Cu(I) формами. Введение в эту систему лиганда L приводит к стабилизации той степени окисления металла, которая устойчива для данного лиганда при образовании комплексного соединения, хотя введение подходящего окислителя или восстановителя или проведение реакции в инертных условиях позволяет получать комплексы меди в заданной степени окисления.

Используемые в работе азагетероциклические лиганды обладают бо́льшим сродством к атомам меди(II) по сравнению с атомами меди(I). Тем более что проведение реакции на воздухе в органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА) не исключает наличия кислорода в растворе, что еще больше способствует стабилизации Cu(II). Это приводит к тому, что добавление к реакционному раствору, содержащему медь(I), лиганда L приводит к выведению из раствора биядерных комплексов меди(II). Этот процесс легко контролировать визуально: образующийся в первый момент после сливания реагентов яркий красно-оранжевый (Віру, Phen) или желтый (5NPhen, BPA) цвет реакционного раствора, соответствующий образованию комплекса меди(I), быстро меняется на синезеленую, и впоследствии из реакционного раствора выпадают кристаллы голубого или зеленого цветов, что соответствует окраске комплексов меди(II).

 $\begin{array}{rcl} CuCl + 2L \\ L = Bipy, Phen, BPA \end{array} \rightarrow \begin{array}{r} [(Cu^{II}_{2}(Bipy)_{4}(CO_{3})]Cl_{2}\left(1\right) \\ & [Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(CO_{3})]Cl_{2}\left(2\right) \\ & [Cu^{II}_{2}(BPA)_{2}(CO_{3})_{2}]\left(4\right), [Cu^{II}(BPA)_{2}CI]Cl\left(5\right) \\ & [Cu^{II}(5NPhen)_{2}Cl_{2}]\left(3\right) \end{array}$

Строение соответствующих биядерных комплексов меди(II) представлено на рис. 107. В некоторых комплексах стабилизация образуемого катионного комплекса меди(II) реализуется за счет карбонатного аниона, источником которого является углекислый газ воздуха. Его наличие в комплексе необходимо для насыщения координационного числа меди(II) до наиболее устойчивого значения, пяти или шести. Комплексы выделены непосредственно из реакционных растворов, комплекс с фенантролином перекристаллизован из ДМФА.

Для предотвращения получения насыщенных моноядерных комплексов $[CuL_3]^{2+}$ во всех реакциях использовался двукратный избыток лиганда по отношению к меди. Получение *mpuc*-хелатных комплексов $[CuL_3]^{2+}$ с внешнесферными кластерными анионами бора не приводит к восстановлению меди(II) и описано в главе II.

136



Рис. 107. Строение [Cu^{II}(5NPhen)₂Cl₂] (a), [Cu^{II}₂(BPA)₂(CO₃)₂] (б), [Cu^{II}(BPA)₂CI]CI (в), [(Cu^{II}₂(Bipy)₄(CO₃)]Cl₂·Bipy·H₂O (г), [Cu^{II}₂(Phen)₄(CO₃)]Cl₂·ДМФА·2H₂O (д).

Ш.1.2. Получение комплексов меди(Ш) с анионами [B₁₀H₁₀]²⁻, [B₂₀H₁₈]²⁻ и [B₁₀Cl₁₀]²⁻

III.1.2.1. Комплексы меди(II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

Получение комплексов меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом по реакции обмена лигандами описаны в главе II. Реакции протекали при взаимодействии [Cu₂[B₁₀H₁₀]] с органическими лигандами L (Bipy, Phen, 5NPhen, BPA) в ацетонитриле.

В настоящей главе описано получение комплексов меди(II) в результате окисления меди(I) на воздухев присутствие лигандов L. Лиганд **2,2'-бипиридиламин** (BPA) оказался наиболее реакционноспособным из рассматриваемых лигандов L, сдвигающим равновесие между медью(I) и медью(II) в сторону получения комплексов меди(II) даже в присутствии *клозо*-декаборатного аниона, обладающего восстановительными свойствами. Синтез комплекса меди(I) с ВРА реализуется только в атмосфере азота в боксе на холоду (см. Главу II). При проведении реакции при комнатной температуре наблюдается последовательное изменение окраски реакционного раствора с желтой через бирюзовую и синюю до зеленой, и из полученного раствора выпадают кристаллы комплекса меди(II) [Cu^{II}₂(BPA)₂(OH)₂B₁₀H₁₀] темного сине-зеленого цвета.

 $[Cu_{2}^{I}B_{10}H_{10}] + 2 BPA \xrightarrow{CH_{3}CN} [Cu_{2}^{II}(BPA)_{2}(OH)_{2}B_{10}H_{10}] (\textbf{37})$

Ярко выраженные изменения окраски реакционного раствора свидетельствуют в пользу протекания целого ряда реакций в системе $[Cu_2^IB_{10}H_{10}]$ / BPA / CH₃CN, которые сопровождают процесс комплексообразования, и соответствуют наличию промежуточных продуктов. Одним из них является вышеописанный комплекс меди(I) $[Cu_2^I(BPA)_2B_{10}H_{10}]$ желтого цвета (синтез см. Главу II, строение - рис. 92).

комплекс меди(II) $[Cu^{II}_{2}(BPA)_{2}(OH)_{2}B_{10}H_{10}]$ (37) Синтезированный имеет полимерное строение и построен из димерных катионов [Cu(OH)BPA]2²⁺ и анионов [B₁₀H₁₀]²⁻ (Рис. 108а). Комплексный катион имеет уплощенное центросимметричное строение. Расстояние Cu(1)...Cu(1') в димере составляет 2.9180(14) Å. Окружение атома Cu²⁺ в форме искаженного квадрата образуют два атома N молекулы BPA и атомы O двух групп ОН⁻. Длины связей Си-N и Си-О в биядерном катионном комплексе меди(II) составляют 1.972, 1.999 и 1.931, 1.937 Å, соответственно. Атомы H(2) и H(4) аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют с атомами меди(II) 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. ОН-группы катиона участвуют во взаимодействиях ОН...Н(В) внутри цепочки. NH-группы молекул BPA вовлечены во взаимодействия с BH-группами кластерного аниона бора, которые формируют в структуре слои. Получение бирюзовой окраски реакционного раствора соответствует стадии получения смешанновалентного комплекса меди(I,II) с ВРА, строение которого рассмотрено ниже.



а) б) Рис. 108. Фрагменты комплексов [Cu₂L₂(OH)₂[B₁₀H₁₀]]: L = BPA (**37**) (a), L = Bipy (**36**) (б).

При проведении реакции комплексообразования в ДМФА выделен аналогичный комплекс с Bipy [Cu₂(Bipy)₂(OH)₂[B₁₀H₁₀]] (рис. 1086). Комплекс построен аналогично вышеописанному комплексу с BPA.

 $[Cu_{2}^{I}B_{10}H_{10}] + 2 Bipy \xrightarrow{CH_{3}CN/DMF} [Cu_{2}^{II}(Bipy)_{2}(OH)_{2}B_{10}H_{10}]$ (36)

Для лигандов Віру и Phen комплексы меди(II) получены при проведении реакции при повышенной температуре и добавлении ДМФА или ДМСО. В случае использования *2,2'-бипиридила* из системы CH₃CN/ДМСО был синтезирован тетраядерный комплекс меди(II) с мостиковыми гидроксо-группами [(Cu^{II}₄(Bipy)₄(µ-OH)₄[B₁₀H₁₀]₂(DMSO)₂].

 $[Cu_{2}^{I}B_{10}H_{10}] + 4 Bipy \xrightarrow{1. CH_{3}CN} [(Cu_{4}(Bipy)_{4}(\mu-OH)_{4}[B_{10}H_{10}]_{2}(DMSO)_{2}] (33)$

Методом РСА установлено, что кристаллы построены из тетраядерных комплексных катионов $[Cu_4(Bipy)_4(\mu-OH)_4]^{4+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекул DMSO (рис. 109а). Катион имеет центросимметричное двухпалубное строение Z-типа (рис. 1096) и построен из комплексов [Cu(Bipy)₂]²⁺, связанных между собой мостиковыми ОН-группами. Атомы меди(II) имеют уплощенное окружение из двух атомов N и двух атомов О. Координацию двух атомов Cu(II) в составе одной палубы до 4+1 дополняют атом H(B) полиэдрического аниона или атом О гидроксо-группы, соответственно. Длина связи Cu-H(B) составляет 2.22(2) Å. Атомы меди(II) образуют длинные аксиальные контакты (Си...N 3.123 Å, Cu...H(B) 2.86(2) Å), каждый из которых достраивает полиэдр до асимметрично вытянутой тетрагональной бипирамиды. Одна из ОН-групп образует Н-связь с молекулой DMSO (0...O 2.676(2) Å), другая участвует в протон-гидридном взаимодействии с группой BH аниона (H..H(B) 2.16(3) Å). Молекула DMSO дополнительно связана с комплексным катионом Н-связью С-Н...О. В комплексном катионе осуществляются π - π взаимодействия между перекрывающимися молекулами Bipy. Совокупность взаимодействий объединяет элементы структуры в супрамолекулярные ассоциаты $[(Cu_4(Bipy)_4(\mu-OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2].$

Несмотря на схожесть строения лигандов Phen и Bipy и, соответственно, аналогию в их поведении в реакциях комплексообразования, проведенные нами исследования продемонстрировали различие в реакционной способности этих двух лигандов в одинаковых условиях.



а) б)
Рис. 109. Строение комплекса [(Cu₄(Bipy)₄(OH)₄(B₁₀H₁₀)₂(DMSO)₂]: а) фрагмент;
б) строение катионной части.

При проведении реакции комплексообразования $[Cu_2^IB_{10}H_{10}]$ с *1,10-фенантролином* в тех же условия, что и для Віру, наблюдается окисление меди(I) до меди(II), но из реакционного раствора получен комплекс меди(II) с Phen **34**, строение которого отличается от вышеописанного тетраядерного комплекса $[(Cu_4^I(Bipy)_4(\mu OH)_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2]$. Полученный комплекс имеет двухпалубное строение, и в качестве мостиковой группы выступает группа CO_3^{2-} , а не OH-группа.

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

В случае, когда к ацетонитрильному раствору, содержащему $[Cu_2^IB_{10}H_{10}]$ и Phen, вместо ДМСО добавили ДМФА, получен комплекс **35** аналогичного состава, но другого строения.

$$[Cu_{2}^{I}B_{10}H_{10}] + 4 \text{ Phen } \xrightarrow{1. CH_{3}CN} [Cu_{2}(\text{Phen})_{4}(\mu\text{-}CO_{3})][B_{10}H_{10}] \cdot 4\text{DMF} (35 \cdot 4\text{DMF})$$

Строение обоих соединений, установленное методом РСА, представлено на рис. 110. Основными структурными элементами кристаллов **34** и **35** являются комплексные катионы $[(Phen)_2Cu(\mu-CO_3)Cu(Phen)_2]^{2+}$ и анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В обеих структурах ион CO_3^{2-} служит мостиком между двумя комплексами Cu(Phen)₂, монодентатно координируясь к атомам меди(II) двумя атомами кислорода. Основное различие в способе координации CO_3 -групп заключается в расположении связей Cu-O относительно концевой связи C-O в фрагменте Cu-O-C-O-Cu: *анти, син* (из ДМФА) и *анти, анти* (из ДМСО) (рис. 110*a* и 110*b* соответственно). Расстояния Cu...Cu в димерах с *анти, син* конфигурацией (4.441 Å) существенно короче, чем в димерах с *анти, анти* конфигурацией (5.288 Å).





а) б)
Рис. 110. Строение комплексного катиона [(Phen)₂Cu(µ-CO₃)Cu(Phen)₂]²⁺ в комплексах
[Cu₂(Phen)₄(µ-CO₃)]B₁₀H₁₀·4DMF (а) и [Cu^{II}₂(Phen)₄(µ-CO₃)]B₁₀H₁₀·2.5DMSO [•] 2H₂O (б) с анти, син- и анти, анти-конфигурацией мостиковой CO₃-группы, соответственно.

Следует отметить, что комплекс $[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]$ (**34**) с *анти,анти* конфигурацией CO₃-группы можно получить по реакции обмена лигандами исходя из вышеописанного комплекса $[Cu_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})]Cl_{2}$ (**2**) (см. рис. 107д) с *анти,анти* конфигурацией CO₃-группы; строение комплекса $[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]$ (**34**) в виде сольвата $[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]\cdot 3.5DMF\cdot 1.25H_{2}O$ представлено на рис. 856 (см. Главу II).

$$[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})]Cl_{2} + Cat_{2}[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF}$$
$$[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}] \cdot 3.5DMF \cdot 1.25H_{2}O (\mathbf{34} \cdot 3.5DMF \cdot 1.25H_{2}O)$$

Анти, анти-конфигурация карбонатной группы в полученном комплексе $[Cu^{II}_{2}(Phen)_{4}(\mu-CO_{3})][B_{10}H_{10}]\cdot 3.5DMF\cdot 1.25H_{2}O$ сохраняется. Данный факт указывает на то, что клозо-декаборатный анион не оказывает влияния на строение катионной части. Повидимому, атомы меди(II) в сформированном катионном комплексе меди(II) оказываются экранированы от действия клозо-декаборатного аниона, так что восстановление меди(II) не протекает.

Реакция окисления меди(I) в присутствии *фенантридина* не протекает ни при добавлении ДМФА, ни при добавлении ДМСО. Кипячение раствора, содержащего $[Cu_2B_{10}H_{10}]$ и 5NPhen в ДМФА, в течение одного часа приводит к окислению борного кластера до боратов. Из реакционного раствора выпадает осадок зеленого цвета, характерного для комплекса меди(II). Согласно данным ИК-спектроскопии, в ИК спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для координированного лиганда 5NPhen в интервале 1600-700 см⁻¹, и продуктов разложения борного кластера (v(BO) 1400-1300 см⁻¹).

III.1.2.2. Комплексы меди(II) с анионом [trans-B₂₀H₁₈]²⁻ и [B₁₀Cl₁₀]²⁻

Димерный кластер, будучи продуктом окислительной димеризации *клозо*декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, является гораздо более слабым восстановителем. При исследовании комплексообразования меди(I) с Віру в присутствии $[trans-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ установлено, что, в отличие от аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, димерный кластер не предотвращает окисление меди(I) до меди(II) на воздухе, так что реакция приводит к синтезу комплекса меди(II) [Cu(Bipy)₂Cl]₂[trans-B₂₀H₁₈] (**44**) зеленого цвета, который выпадает из реакционного раствора в течение нескольких минут после смешивания реагентов.

 $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} + CuCl + Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [Cu(Bipy)_2Cl]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (44)

В ИК спектре комплекса присутствуют полосы v(BH) некоординированных BH групп и полный набор полос, характерный для координированного лиганда Bipy. Строение соединения представлено на рис. 111а.



Рис. 111. Строение [Cu(Bipy)₂Cl]₂[*trans*-B₂₀H₁₈] (показан один из двух катионов) и [Cu(Bipy)₂Cl]₂[B₁₀Cl₁₀]·2DMF (б) (молекулы DMF не показаны).

Аналогично протекает реакция комплексообразования меди(I) с Віру и для пергалогенированного замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. При добавлении раствора Віру к реакционному раствору, содержащему CuCl и (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀], мгновенно выпадает осадок, представляющий собой комплекс меди(II) [Cu(Bipy)₂Cl]₂[B₁₀Cl₁₀].

 $[B_{10}Cl_{10}]^{2-} + CuCl + Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}] (\textbf{43})$

Перекристаллизация осадка из ДМФА привела к получению кристаллов соединения [Cu(Bipy)₂Cl]₂[B₁₀Cl₁₀]·2DMF. Строение соединения представлено на рис. 1116. Согласно РСА, соединение содержит такой же катионный комплекс [Cu(Bipy)₂Cl]⁺, кластерный анион и две молекулы ДМФА.

Следует отметить, что наличие в реакционной системе атомов хлора зачастую приводит к выведению катионных комплексов металлов в виде хлоридов, хлор является конкурентным лигандом при проведении реакций комплексообразования. Именно поэтому при проведении реакций комплексообразования меди(I) и серебра(I) в случае клозо-декаборатного аниона мы используем комплексы $[M_2[B_{10}H_{10}]]$ (M = Cu, Ag) в качестве исходных реагентов. Эти соединения легко выпадают из водных растворов соответствующих солей металлов и *клозо*-декаборатов. Для димерного кластера и для пергалогенированного *клозо*-декаборатного аниона подобные соединения $[M_2[B_{10}Cl_{10}]]$ и $[M_2[B_{20}H_{18}]]$ не были выделены, поэтому медь(I) и серебро(I) вводились в реакцию в виде хлорида и нитрата, соответственно. Однако в случае хлорида меди это приводит к синтезу комплексов $[Cu(Bipy)_2Cl]^+$, в состав которых входит Cl⁻. Использование других солей меди (сульфата, ацетата) приводит к синтезу комплексов, не содержащих кластерные анионы бора.

Очевидно, что восстановительная способность производных декагидро-*клозо*декаборатного аниона, анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и [*trans*- $B_{20}H_{18}]^{2-}$, ниже, чем восстановительная способность исходного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

III.1.3. Получение смешанновалентных комплексов меди(I,II) с *клозо*декаборатным анионом

Получение смешанновалентных соединений меди, содержащих в своем составе атомы металла в двух различных степенях окисления, можно ожидать либо при мягком окислении меди(I), либо при восстановлении меди(II). Как уже было описано, добавление *клозо*-декаборатного аниона в раствор, содержащий комплекс меди(II) с органическим лигандом, не приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции, несмотря на восстановительные свойства *клозо*-декаборатного аниона. Вероятно, это объясняется высокой устойчивостью образуемого комплекса и экранированием лигандами атомов меди(II) от действия *клозо*-декаборатного аниона. Добавление же *клозо*-декаборатного аниона к раствору соли CuSO₄ приводит к частичной деградации *клозо*-декаборатного аниона и получению комплексов меди(I).

В связи с вышесказанным получение смешанновалентных соединений проводилось при медленном окислении меди(I) до меди(II) под действием кислорода воздуха при изменении условий реакции (варьирование температуры реакции и растворителя).

Смешанновалентный комплекс меди(I,II) с бипиридилом

Для Віру удалось подобрать условия селективного выделения смешанновалентного комплекса меди(I,II) с *клозо*-декаборатным анионом при проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле при температуре кипения растворителя.

 $[Cu_{2}^{I}B_{10}H_{10}] + 4 Bipy \xrightarrow{CH_{3}CN, t} \{[(Cu_{4}^{II}(Bipy)_{4}(OH)_{4}][Cu_{2}^{I}[B_{10}H_{10}]_{2}([\mu-B_{10}H_{10}]]\} (31)$

Из реакционной смеси выпадают игольчатые кристаллы синего цвета комплекса $\{[(Cu^{II}_4(Bipy)_4(OH)_4][Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_2([\mu-B_{10}H_{10}]]\}$ ·4CH₃CN (**31**·4CH₃CN) (рис. 112). 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 $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ (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 иона Cu²⁺ входит бидентатная молекула Віру и две или три мостиковые OH-группы, которые формируют квадрат или тетрагональную пирамиду. Интервал длин связей Cu-N составляет 1.973-2.014(5) Å. Группы BH концевых анионов $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$ олигомера $[Cu^{II}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ достраивают координацию атомов Cu(II) до квадратной пирамиды (4+1) (Cu...B(H) 3.089(7) и 3.175(7), Cu...H(B) 2.17 и 2.33 Å) или до квадратной бипирамиды (4+1+1) (Cu...B(H) 3.485(8) и 3.364(7), Cu...H(B) 2.91 и 2.54 Å). Взаимодействия Cu^{II}...B(H) объединяют катионы $[Cu^{II}_4(Bipy)_4(OH)_4]^{4+}$ и анионы $[Cu^{II}_2(B_{10}H_{10})_3]^4-$ в цепочки. Концевые BH-группы олигомера связывают металлоцентры, образуя мостики Cu^{II}...B₁₀H₁₀²⁻-Cu^I. Анион $[Cu^{II}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4+}$ в виде линейного олигомера выделен впервые.



Рис. 112. Фрагмент структуры смешанновалентного комплекса меди $\{[(Cu^{II}_4(Bipy)_4(OH)_4][Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_2([\mu-B_{10}H_{10}]]\} \cdot 4 CH_3CN (31 \cdot 4 CH_3CN).$
Принимая во внимание строение всех соединений меди с бипиридилом, можно предложить следующий путь реакции окисления меди при взаимодействии [Си₂[B₁₀H₁₀]] с Віру (Схема 7). При добавлении Віру в реакционный раствор, содержащий [Cu₂[B₁₀H₁₀]] в ацетонитриле, реакционный раствор приобретает ярко-оранжевый цвет, что говорит о получении комплекса [Cu₂(Bipy)₂[B₁₀H₁₀]]. Нагревание раствора необходимо, чтобы предотвратить выпадение комплекса из реакционного раствора. При нагревании происходит постепенное окисление меди(I) до меди(II) с изменением координационной сферы атома меди. Можно предположить существование в растворе комплексов меди(I), в которых медь может координировать клозо-декаборатный анион, молекулы растворителя и/или молекулы Віру. При окислении меди в реакционном растворе образуется комплексы меди(II), содержащие координированные ОН-группы, при этом медь(I) еще остается в реакционном растворе. О чем говорит возможность получения смешанновалентного комплекса меди $[(Cu^{II}_4(Bipy)_4(OH)_4][Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_2([\mu-B_{10}H_{10}]]]$. Добавление ДМСО к реакционному раствору приводит к полному окислению меди(I) до меди(II) и выделению комплекса [($Cu_4Bipy_4(OH)_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2$]. Изменение в катионной части связано с наличием дополнительного контакта двух молекул ДМСО с ОН-группами катионного комплекса меди(II) и наличием дальнего взаимодействия с *клозо*-декаборатном анионом в кристаллах конечного продукта.



Схема 7. Путь окисления меди(I) в реакциях с Віру.

Смешанноввалентный комплекс меди(I,II) с бипиридиламином

Как уже отмечалось, ВРА оказался наиболее активным лигандом, сдвигающим равновесие между Cu(I) и Cu(II) в сторону образования комплексов меди(II). В отличие от Віру и Рhen, при комнатной температуре при взаимодействии [Cu₂B₁₀H₁₀] с ВРА на воздухе образуется комплекс меди(II), комплекс меди(I) удалось стабилизировать только в условиях полного отсутствия кислорода воздуха в боксе в атмосфере азота на холоду. При температуре -20° C реакция комплексообразования приводит к смешанновалентному соединению меди(I,II) {[(Cu^{II}₂(*bpa*)₂(OH)₂]₂[Cu^I₂[B₁₀H₁₀]₃]} (**32**) бирюзового цвета.

 $[Cu_{2}B_{10}H_{10}] + 2 BPA \xrightarrow{CH_{3}CN, \ 0^{\circ}C} \{[(Cu^{II}_{2}(BPA)_{2}(OH)_{2}]_{2}[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]_{3}]\} \cdot nCH_{3}CN \ (\textbf{32})$





Строение соединения {[($Cu^{II}_{2}(BPA)_{2}(OH)_{2}]_{2}[Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]_{3}$]} · nCH₃CN установлено по косвенным данным, в результате корреляции данных физико-химических методов анализа с данными для соответствующего комплекса с Віру. В ИК-спектре комплекса (рис. 1136) наблюдаются интенсивная полоса валентных колебаний «свободных» ВНсвязей v(BH) с максимумом при 2485 см⁻¹ и уширенная полоса v(BH)_{MHB} средней интенсивности в интервале 2300-2100 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям ВНгрупп в составе трехцентровых связей CuHB. На эту полосу накладывается узкая дискретная полоса с максимумом при 2355 см⁻¹, соответствующая v(C=N) сольватных молекул ацетонитрила. Кроме того, в спектре присутствует узкая полоса валентных колебаний v(OH) с максимумом при 3324 см⁻¹, что характерно для валентных колебаний мостиковых OH-групп. В спектре вышеописанного смешанновалентного комплекса меди(I,II) с Віру {[(Cu^{II}₄(Віру)₄(OH)₄][Cu^I₂[B₁₀H₁₀]₂([μ -B₁₀H₁₀]]} · 4 CH₃CN (рис. 113а) в области 3250-3150 см⁻¹ присутствуют три характерные для бипиридиламина полосы v(NH), а в области 1640-768 см⁻¹ – полный набор полос, характеризующих колебания гетероциклов молекул бипиридиламина.

Учитывая строение всех комплексов, выделенных при взаимодействии [Cu₂[B₁₀H₁₀]] и ВРА в ацетонитриле при комнатной температуре, при снижении температуры до -20°C или проведение реакции в атмосфере азота при температуре около 5°C, можно предположить механизм процесса окисления меди(I) на воздухе. Как было отмечено выше, при добавлении ВРА в реакционный раствор, содержащий [Cu₂[B₁₀H₁₀]] в ацетонитриле при комнатной температуре происходит быстрое последовательное изменение окраски раствора: *желтый* \rightarrow *бирюзовый* \rightarrow *зеленый*.

Конечным продуктом реакции оказывается комплекс меди(II) [Cu^{II}₂(BPA)₂(OH)₂[B₁₀H₁₀]] (**37**). Учитывая строение меди(I) [(Cu^I₂(BPA)₂[B₁₀H₁₀] (**28**) и предположительное строение смешанновалентного комплекса меди(I,II) бирюзового цвета, можно предположить следующий механизм процесса окисления меди(I) и реакций комплексообразования, сопровождающих его (Схема 8).



Схема 8. Путь окисления меди(I) в реакциях с ВРА.

При добавлении ВРА в реакционный раствор, содержащий [Cu₂[B₁₀H₁₀]] в ацетонитриле, реакционный раствор приобретает ярко-желтый цвет, что говорит о получении комплекса меди(I) [Cu₂(BPA)₂[B₁₀H₁₀]]. Изменение цвета раствора на

бирюзовый соответствует образованию смешанновалентного комплекса меди $[(Cu^{II}_{4}(BPA)_{4}(OH)_{4}][Cu^{I}_{2}[B_{10}H_{10}]_{2}([\mu-B_{10}H_{10}]]].$ Однако это соединение тоже нестабильно, и на воздухе медь(I) полностью окисляется до комплекса меди(II) зеленого цвета, в составе которого присутствуют ОН-группы, строение конечного соединения [Cu₂(BPA)₂(OH)₂[B₁₀H₁₀]]. В отличие от других лигандов, процесс окисления меди(I) до меди(II) в присутствие ВРА протекает очень быстро, что характеризует ВРА как наиболее жесткое основание, стабилизирующее медь(II) при образовании комплексов на воздухе.

Комплекс меди(I,II) с фенантролином

Комплекс меди(I,II) с Phen был получен с небольшим выходом при проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле при температуре кипения.

$$[Cu^{I}_{2}B_{10}H_{10}] + 2 \text{ Phen} \xrightarrow{CH_{3}CN, t} [(Cu^{I}(\text{Phen})_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}] (\mathbf{30}) + [Cu^{II}(\text{Phen})_{3}][Cu^{I}(\text{Phen})_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}]_{2} (\mathbf{29})$$

Подходящий для PCA кристалл желтого цвета $[Cu^{II}(Phen)_3][Cu^{I}(Phen)_2]_2[B_{10}H_{10}]_2$ (29) был отобран механически из смеси желтых и фиолетовых кристаллов. Основным же продуктом реакции является комплекс меди(I) с внешнесферным *клозо*-декаборатным анионом $[(Cu^{I}(Phen)_2]_2[B_{10}H_{10}]$ (30) фиолетового цвета.

Согласно данным РСА, строение полученного соединения меди(I,II) **29** существенно отличается от вышеописанных комплексов с Віру и ВРА. Молекулы Рhen вытесняют *клозо*-декаборатный анион во внешнюю сферу, образуя два катионных комплекса меди в разных степенях окисления: $[Cu(Phen)_2]^+$ и $[Cu(Phen)_3]^{2+}$ (Рис. 114а). Координационный полиэдр вокруг атомов меди(I) и меди(II) представляет собой тетраэдр и тетрагональную бипирамиду соответственно. Расстояния Cu-N находятся в интервале 2.026(6) – 2.330(6) Å для атомов меди(II) и 2.022(7) – 2.056(7) Å для атомов меди(I). Оба координационных полиэдра искажены.

Строение внешнесферного комплекса $[(Cu^{I}(Phen)_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}]$ (**30**) представлено на рис. 1146. Согласно РСА, комплекс $[(Cu^{I}(Phen)_{2}]_{2}[B_{10}H_{10}] \cdot CH_{3}CN$ содержит катионный комплекс $[Cu^{I}(Phen)_{2}]^{2+}$, внешнесферный *клозо*-декаборатный анион и сольватированную молекулу ацетонитрила. Атом меди(I) находится в тетраэдрическом окружении, образованном двумя молекулами Phen. Расстояния Cu-N находятся в интервале 1.997(2)– 2.082(2) Å. Полученный комплекс является первым примером комплекса меди(I) с внешнесферным *клозо*-декаборатным анионом.



Рис. 114. Фрагмент структуры комплекса меди(I,II) [Cu^{II}(Phen)₃][Cu^I(Phen)₂]₂[B₁₀H₁₀]₂ (а) и внешнесферного комплекса меди(I) [(Cu^I(Phen)₂]₂[B₁₀H₁₀] (б).

Выделение внешнесферного комплекса с *клозо*-декаборатным анионом позволяет предположить путь процесса окисления меди(I) при комплексообразовании (Схема 9). Повидимому, исходный [Cu₂[B₁₀H₁₀]] в растворе не диссоциирует на ионы, судя по одинаковой окраске раствора и внутрисферного комплекса [Cu¹₂(Phen)₂[B₁₀H₁₀]]. При повышении температуры происходит диссоциация комплекса, что сопровождается изменением цвета раствора до оранжевого. Далее протекает постепенное окисление катионных комплексов [Cu(Phen)₂]⁺ до [Cu(Phen)₃]²⁺ с одновременным изменением КЧ меди с 4 до 6. В дальнейшем при добавлении ДМФА или ДМСО окисление меди сопровождается замещением лигандов на CO₃²⁻ группу и образованием биядерного комплекса меди(II). Вероятный механизм окисления меди(I) представлен на схеме 9.



Схема 9. Путь окисления меди(I) в присутствии Phen.

Обобщая полученные данные о комплексообразовании меди в присутствии органических лигандов L (L = Bipy, Phen, BPA) и принимая во внимание строение соединений меди(I), меди(I,II) и меди(II) с органическими лигандами, можно предложить следующий путь ступенчатого окисления меди при взаимодействии [Cu¹₂[B₁₀H₁₀]] с L (Схема 10). При добавлении L в реакционный раствор, содержащий [Cu^I₂[B₁₀H₁₀]] в ацетонитриле, реакционный раствор приобретает яркий цвет (желтый для ВРА, *оранжевый* для Bipy и Phen), что говорит о получении комплекса меди(I) $[Cu_{2}^{1}L_{2}[B_{10}H_{10}]]$. При нагревании (для Bipy и Phen) или при комнатной температуре с течением времени (для BPA) происходит ступенчатое окисление меди(I) до меди(II) с изменением координационной сферы атома меди. Можно предположить существование в растворе комплексов меди(I), в которых медь координирует анион [B₁₀H₁₀]²⁻, молекулы растворителя и/или молекулы L. При окислении меди(I) в реакционном растворе образуется комплексы меди(II), при этом медь(I) еще остается в реакционном растворе, о чем свидетельствует выделение смешанновалентных комплексов меди(I,II) (синего (для Bipy), голубого (для BPA) и желкого (для Phen) цветов). Добавление DMSO или DMF (для Phen, Bipy) или с течением времени (для BPA) медь(I) полностью окисляется до меди(II), что приводит к выделению комплексов меди(II) зеленого цвета. В реакциях использовалось соотношение Cu:L = 1:2, поэтому в достраивании координационной сферы атомов меди(II) принимают участие ОН-группы и СО₃-группы, присутствующие в реакционных растворах.



Схема 10. Путь ступенчатого окисления меди(I) до меди(II).

III.1.4. Проведение реакций комплексообразования из солей железа(III)

а) строение комплексов железа(III) с азагетероциклическими лигандами L

Комплексы железа(II) с Віру и Рhen $[FeL_3]^{2+}$ можно окислить в растворе с помощью окислителей, при этом они переходят в окисленную форму $[FeL_3]^{3+}$ и придают раствору бледно-голубую окраску [185, 186]. Эта реакция обратима. Стандартный потенциал окислительно-восстановительной реакции Fe(Bipy)₃²⁺ / Fe(Bipy)₃³⁺ составляет 0.97 B, E^0 для аналогичной реакции с фенантролином Fe(Phen)₃²⁺ / Fe(Phen)₃³⁺ равен 1.06 В. Высокий окислительно-восстановительный потенциал позволяет использовать эти соединения в качестве окислительно-восстановительных индикаторов [186].

Комплексы $[FeL_3]^{3+}$ не могут быть получены прямым способом при взаимодействии солей железа(III) со свободными лигандами L из-за низкой константы равновесия и их нестабильности в водных растворах [185]. При этом комплекс $[FeL_3]^{3+}$ восстанавливается до $[FeL_3]^{2+}$ через ряд промежуточных аква-, оксо- и гидроксокомплексов, точное строение которых не определено. Так, в [187] предполагается, что интермедиатами процесса восстановления железа(III) могут быть комплексы $[FeL_2(OH)_2FeL_2]^{4+}$ и $[L_2Fe(OH)_2]$. В связи с этим получение окисленных форм комплексов $[FeL_3]^{3+}$ возможно только при окислении уже сформированных комплексов железа(II) $[FeL_3]^{2+}$ сильными окислителями, такими как ионы церия(IV) [188], а для стабилизации $[FeL_3]^{3+}$ в растворе необходимо присутствие окислителя.

Проведенные нами исследования показали, что используемый растворитель оказывает непосредственное влияние на реакцию комплексообразования FeCl₃ в присутствии трехкратного избытка лигандов L. Проведение реакции в *воде* или *этиловом спирте* приводит к получению биядерных комплексов железа(III) с мостиковым атомом кислорода [L₂ClFe-O-FeL₂Cl]Cl₂.

 $FeCl_3 + 3L \xrightarrow{H_2O \text{ или ЕtOH}} [L_2ClFe-O-FeL_2Cl]Cl_2 (L = Bipy (10) или Phen (11))$

Строение монокристаллов обоих комплексов, выделенных из реакционного раствора, установлено методом РСА (Рис. 115). Соединения **10** и **11** состоят из биядерного катионого комплекса железа(III) с мостиковым атомом кислорода [ClL₂Fe-O-FeL₂Cl]²⁺ и хлорид-ионами в качестве противоионов.

Проведение реакции FeCl₃ с трехкратным избытком лиганда L в смеси *ацетонитрил/вода* приводит к выделению катионно-анионных комплексов железа(III) [Fe^{III}L₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄].

FeCl₃ + 3L $\xrightarrow{CH_3CN/H_2O}$ [Fe^{III}L₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄] (L = Bipy (12) или Phen (13))



Рис. 115. Строение катионных комплексов железа в составе соединений [Phen₂ClFe-O-FePhen₂Cl]Cl₂·0.5EtOH·2H₂O (а) и [Bipy₂ClFe-O-FeBipy₂Cl]Cl₂·2H₂O (б).

По данным элементного анализа, на один атом железа приходится один лиганд L, а электронейтральность комплексу железа(III) должны придавать три хлорид-иона. Фактически, данные элементного анализа свидетельствуют об образовании комплексов FeLCl₃, однако KЧ 5 не характерно для атомов железа(III). Для комплекса с Віру удалось вырастить подходящие для PCA монокристаллы, и параметры ячейки полученного кристалла совпали с параметрами ячейки соединения $[Fe^{III}(Bipy)_2Cl_2][Fe^{III}Cl_4]$ известного строения [189]. Соединение состоит из катионного $[Fe^{III}(Bipy)_2Cl_2]^+$ и анионного $[Fe^{III}Cl_4]^-$ комплексов железа(III), КЧ атомов железа(III) в анионной части равно 4, в катионной – 6. Следовательно, для правильной интерпретации данных элементного анализа соединений с Phen и Bipy полученная брутто-формулу должна быть удвоена (Fe₂L₂Cl₆). Хорошая корреляция данных элементного анализа с данными PCA для комплекса $[Fe^{III}(Bipy)_2Cl_2][Fe^{III}Cl_4]$ позволили предположить аналогичное строение комплекса [Fe^{III}(Phen)₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄].

Проведение реакции $FeCl_3 + 3L$ в *1,2-дихлорэтане* также привело к получению катионно-анионных комплексов железа(III) $[Fe^{III}L_2Cl_2][Fe^{III}LCl_4]$.

FeCl₃ + 3L $\xrightarrow{C_2H_4Cl_2}$ [Fe^{III}L₂Cl₂][Fe^{III}LCl₄] (L = Bipy (14) или Phen (15))

Строение комплекса [Fe^{III}(Bipy)₂Cl₂][Fe^{III}(Bipy)Cl₄] (**14**) удалось установить методом PCA (рис. 116). Комплекс состоит из катионного комплекса железа(III) [Fe^{III}Bipy₂Cl₂]⁺, который содержится и в вышеописанном соединении [Fe^{III}Bipy₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄], и анионного комплекса [Fe^{III}LCl₄]⁻. В отличие от анионной части комплекса [Fe^{III}Bipy₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄], в соединении [Fe^{III}(Bipy)₂Cl₂][Fe^{III}(Bipy)₂Cl₂][Fe^{III}(Bipy)₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄], в катионной равно 6. Строение комплекса [Fe^{III}(Phen)₂Cl₂][Fe^{III}(Phen)Cl₄] установлено на основании корреляции данных элементного анализа комплекса с вышеописанным аналогичным комплексом с Вipy, строение которого определено методом PCA.



Рис. 116. Строение комплекса [Fe^{III}(Bipy)₂Cl₂][Fe^{III}(Bipy)Cl₄].

Анализ полученных данных показывает, что комплексы железа(III) содержат меньшее число органических лигандов, чем было добавлено в реакционный раствор, т.к. все реакции проводились при трехкратном избытке лигандов L по отношению к ионам железа. По-видимому, при образовании комплексов железа(III) в реакционном растворе наблюдается конкуренция между молекулами растворителя, хлорид-ионами и самими лигандами L, которые координируются к атомам железа(III), а выведение того или иного комплекса из реакционного раствора обусловлено его большей устойчивостью и меньшей растворимостью в исследуемом растворителе.

б) исследование взаимодействия Fe^{3+} с L (L = Phen или Bipy) в присутствии анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и [trans- $B_{20}H_{18}]^{2-}$

Введение *декагидро-клозо-декаборатного аниона* $[B_{10}H_{10}]^{2^-}$, обладающего восстановительной активностью, в реакционную систему, содержащую окисленную форму железа FeCl₃ или Fe₂(SO₄)₃ и азагетероциклические лиганды L, приводит к восстановлению железа(III) до железа(II) и выделению комплексов железа(II), строение которых описано в главе II.

 Fe^{3+} + $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ + 3L $\xrightarrow{CH_3CN}$ [FeL₃][B₁₀H₁₀] (L = Bipy (**45**) или Phen (**46**))

Уменьшение выхода конечных соединений [FeL₃][B₁₀H₁₀] обусловлено частичным разложением *клозо*-декаборатного аниона в результате протекания окислительновосстановительной реакции. Об этом свидетельствует появление в ¹¹В ЯМР спектре реакционных растворов сигнала около +19.6 м.д., который свидетельствует о разложении борного кластера до боратов. Аналогичное снижение выхода продуктов реакции наблюдалось при получении анионных комплексов меди(I) Cat[CuB₁₀H₁₀] по окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии солей меди(II) с *клозо*-декаборатным анионом [25]. Участие *клозо*-декаборатного аниона как восстановителя при взаимодействии с солями меди(II) и железа(III) не вызывает сомнений.

153

Образование комплексов железа(II) наблюдается и для *декахлоро-клозодекаборатного аниона*. При взаимодействии $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ с сульфатом или хлоридом железа(III) в реакционном растворе наблюдается стабилизация степени окисления железа +2 и выделение комплексов состава [Fe^{II}L₃][B₁₀Cl₁₀], при этом выход комплексов не превышает 65%.

 $Fe^{3+} + [B_{10}Cl_{10}]^{2-} + 3L \xrightarrow{CH_3CN} [Fe^{II}L_3][B_{10}Cl_{10}] (L = Bipy (49) или Phen (50))$

Кроме того, необходимо подчеркнуть, что оба кластерных аниона также вступают в окислительно-восстановительную реакцию с предварительно полученными комплексами железа(III), в результате этого взаимодействия были выделены комплексы [FeL₃][B₁₀H₁₀] или [FeL₃][B₁₀Cl₁₀] с более низким выходом.

И, наконец, нам осталось только проверить, будут ли анионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ вступать в окислительно-восстановительную реакцию с комплексами железа(III) [FeL₃]³⁺. Для этого сначала предварительно полученный комплекс [FeL₃]Cl₂ красного цвета в водном растворе был окислен ионами Ce⁴⁺ до синего [FeL₃]³⁺, и в полученный раствор добавляли соли *клозо*-декаборатного аниона или его перхлорзамещенного производного. Реакционный раствор мгновенно вновь приобретал ярко-красную окраску, характерную для восстановленной формы комплексов [FeL]²⁺, а из раствора выделены осадки, которые по данным физико-химических методов анализа были идентифицированы как соединения [FeL₃][B₁₀X₁₀] (X = H, Cl).

$$\begin{split} & [Fe^{II}L_3]^{2+} & + & Ce^{4+} \rightarrow & [Fe^{III}L_3]^{3+} + Ce^{3+} \\ & Kрасный р-р & желтый р-р & синий р-р \\ & [Fe^{III}L_3]^{3+} & + & B_nH_n^{2-} \rightarrow & [Fe^{II}L_3][B_{10}X_{10}] \ (X = H, Cl) \\ & синий р-р & красный р-р \end{split}$$

При проведении реакции комплексообразования $FeCl_3$ с лигандами Bipy и Phen в ДМФА оказалось, что помимо комплексов железа(II) $[Fe^{II}L_3][B_{10}H_{10}]$ для декагидро-*клозо*декаборатного аниона на поверхности реакционного раствора мгновенно образуются мелкие кристаллы синего цвета.

$$Fe^{3+} + [B_{10}H_{10}]^{2-} + 3L \xrightarrow{DMF} [Fe_2((\mu-CO_3)L_4][B_{10}H_{10}] (синие) + [Fe^{II}L_3][B_{10}H_{10}] (красные)$$

(L = Bipy (85) или Phen (86))

Строение комплекса **86** установлено методом РСА (рис. 117). Оказалось, что соединение [Fe^{II}₂(µ-CO₃)(Phen)₄][B₁₀H₁₀] · 2.5 DMF представляет собой биядерный

комплекс железа(II) с мостиковой карбонатной группой, которая находится в *анти, анти*конфигурации по отношению к атомам железа. Образование биядерного комплекса железа(II) объясняется участием *клозо*-декаборатного аниона в окислительновосстановительной реакции, изменяющей координационную сферу железа(III)/железа(II). Нарушение состава катионного комплекса $[Fe^{IIL}L_3]^{3+}$ в ходе быстро протекающей окислительно-восстановительной реакции приводит к тому, что катион железа(II) дополняет координационную сферу карбонат-ионами. Источником карбонатной группы является CO_2 воздуха, именно поэтому образование синих кристаллов протекает по поверхности. При проведении реакции в боксе в атмосфере азота наблюдается образование только кристаллов $[Fe^{II}L_3][B_{10}H_{10}]$ красного цвета.



Рис. 117. Строение катионного комплекса железа(II) в $[Fe_2(\mu-CO_3)(Phen)_4][B_{10}H_{10}]$ ·DMF.

Для пергалогенированного производного *клозо*-декаборатного аниона аналогичная реакция в ДМФА не приводит к синтезу комплексов, отличных от $[FeL_3][B_{10}Cl_{10}]$. Реакция с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$ протекает гораздо медленнее, оранжевая окраска реакционного раствора переходит в красную в течение 2-3 дней.

Добавление *димерного кластера* $[B_{20}H_{18}]^2$ к реакционному раствору, содержащему комплекс железа(III), также приводит к восстановлению железа(III) до железа(II) и выделению *трис*-хелатных комплексов железа(II) [FeL₃][B₂₀H₁₈]. Их строение описано в главе II. Отметим, что образование комплексов [FeL₃][B₂₀H₁₈] наблюдается при различном соотношении металла к лиганду (1:1, 1:2, 1:3), так что строение комплекса не зависит от соотношения металла к лиганду.

 Fe^{3+} + L + $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ $\xrightarrow{CH_3CN}$ [Fe^{II}L₃] $[B_{20}H_{18}]$ (L = Bipy (53) или Phen (54))

Известно, что протекание окислительно-восстановительных реакций зависит от температуры процесса, растворителей и даже присутствующих в растворителях примесей. Так, в работе [185] исследована нестабильность комплекса [FePhen₃]³⁺ и отмечено, что наличие в водном растворе растворителей, таких как ацетон или спирт, и даже присутствие ионов Fe²⁺ может восстанавливать железо(III) в реакционном растворе.

Боргидридная природа кластерных анионов бора предполагает их склонность проявлять свойства восстановителей, а наличие сильного окислителя заставляет даже В окислительно-восстановительную слабый восстановитель вступать реакцию. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Fe³⁺ / Fe²⁺ равен 0.77 эВ, тогда как введение лиганда увеличивает E^0 для системы $\operatorname{FeL_3^{3+}}/\operatorname{FeL_3^{2+}}$, как отмечалось выше, до значений, близких к 1 эВ. Вероятно, все образующиеся в реакционном растворе комплексы железа(III) с лигандами L или аква-, оксо- или гидроксо-комплексы железа(III), которые могут быть интермедиатами в описываемых реакциях, обладают более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, чем потенциал пары Fe³⁺/Fe²⁺, переходя в устойчивые комплексы [FeL₃]²⁺ и окисляя клозо-бороводородные анионы. Высокая устойчивость *трис*-хелатного комплекса железа(II) $[FeL_3]^{2+}$ и склонность железа(III) образовывать этот тип комплексов в реакциях является движущей силой процесса и заставляет кластерные анионы бора участвовать в восстановлении железа(III).

Комплексы железа(III) или смешанновалентные комплексы железа с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ выделены не были.

III.1.5. Окислительно-восстановительные реакции с участием анионов $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2^{-}}$ и $[trans-B_{20}H_{18}]^{2^{-}}$ в присутствие кобальта(III), золота(I) и золота(III)

Помимо меди и железа, которые способны изменять степень окисления в реакциях комплексообразования, в работе были изучены окислительно-восстановительные реакции кобальта(III) и золота(III) (жестких кислот по Пирсону) и золота(I) (мягкая кислота поПирсону) с кластерными анионами бора в присутствии органических лигандов.

а) кобальт(III)

Известно, что кобальт(II) легко окисляется до кобальта(III) даже на воздухе. В отличие от комплексов железа, в которых окисление железа(II) до железа(III) легко контролируется визуально по изменению окраски реакционного раствора в присутствии лиганда L (Phen или Bipy) (красный для $[FeL_3]^{2+}$, синий для $[FeL_3]^{3+}$), комплексы кобальта с Phen желтого цвета, а комплекс кобальта(III) желтый с золотистым оттенком. Для

уверенности в получении комплекса кобальта(III) in situ в качестве окислителя использовали сильный окислитель - соль церия(IV).

$$Co^{II}Cl_2 + 3 Phen + (NH_4)_2Ce^{IV}(NO_3)_6 \xrightarrow{CH_3CN/H_2O}$$

[Co^{III}(Phen)_3](NO_3)_3 (**19**) + Ce^{III}(NO_3)_3 + 2 NH_4Cl

Из реакционного раствора выпали кристаллы золотистого цвета, строение которых определено методом РСА. Действительно, образующееся соединение является комплексом кобальта(III) [Co^{III}(Phen)₂Cl₂]NO₃·H₂O (**19**·H₂O) (рис. 118а). Координационную сферу кобальта(III) образуют два атома хлора и две молекулы Phen.



Рис. 118. Строение комплекса кобальта(III) $[Co^{III}(Phen)_2Cl_2]NO_3 \cdot H_2O$ (а) и $[Co^{III}(Phen)_3][B_{12}H_{12}]NO_3 \cdot 2 DMF \cdot 4 H_2O$ (б).

Снижение количества молекул фенантролина вокруг атома кобальта объясняется конкуренцией атомов восстановленного церия(III) и окисленного кобальта(III) за молекулы фенантролина. Помимо указанного комплекса кобальта(III) из реакционного раствора выпадают бесцветные кристаллы комплекса церия(III) [Ce^{III}(Phen)₂(NO₃)₃], строение которых описано в литературе [190]. Получение комплексов восстановленного церия(III) и окисленного кобальта(III) подтверждает протекание вышеописанной окислительно-воостановительной реакции.

Введение в реакционный раствор, содержащий комплекс кобальта(III) in situ, кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и [*trans*- $B_{20}H_{18}]^{2-}$ во всех случаях приводит к получению комплексов кобальта(II) [CoL₃][$B_{10}H_{10}$], [CoL₃][$B_{10}Cl_{10}$] и [CoL₃][*trans*- $B_{20}H_{18}$], строение которых описано в главе II.

Получить комплекс кобальта(III) $[Co(Phen)_3][B_{12}H_{12}]NO_3$ удалось только для наименее реакционноспособного из всех кластерных анионов бора - *додекагидро-клозододекаборатного аниона* $[B_{12}H_{12}]^{2^-}$.

 $CoCl_2 + 3 Phen + (NH_4)_2 Ce(NO_3)_6 + [B_{12}H_{12}]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN/H_2O} [Co^{III}(Phen)_3][B_{12}H_{12}]NO_3$ (84)

Согласно данным PCA, в $[Co^{III}(Phen)_3][B_{12}H_{12}]NO_3 \cdot 2 DMF \cdot 4 H_2O$ (**84**·2DMF·4H₂O) (рис. 1186) присутствует комплекс кобальта(III) $[Co(Phen)_3]^{3+}$, анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и нитратион. Между молекулами воды в кристаллах наблюдается водородная связь.

б) золото(I)

Изучение реакций комплексообразования кластерных анионов бора с трифенилфосфиновым комплексом золота(I) [Au(Ph₃P)Cl] показало, что в присутствии избытка [Au(Ph₃P)Cl] протекает окислительно-восстановительная реакция с участием атомов металла и борного кластера. Для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2}$ в работе [56] была изучена реакция с [Ag₂B₁₀H₁₀], которая привела к образованию соединения [1-Au₃(Ph₃P)₃B₁₀H₉], в котором золото образует треугольный кластер, замещающий апикальный атом водорода (см. рис. 62б). Аналогичная реакция с [Ag₂B₁₂H₁₂] привела к синтезу соединения [Au₉(Ph₃P)₈][B₂₄H₂₃] (см. рис. 8), при этом клозо-додекаборатный анион окисляется до димера $[B_{24}H_{23}]^{3-}$, а комплекс [Au(Ph₃P)Cl] образует девятиядерный кластер золота [Au₉(Ph₃P)₈]³⁺ [56]. Отметим, что взаимодействие [Ag₂B₁₂H₁₂] и [Au(Ph₃P)Cl] в эквимолярном количестве привело К синтезу анионного комплекса Ag(I)[Au(Ph₃P)₂[Ag[B₁₂H₁₂]] [132] (см. рис. 46).

В настоящей работе изучено взаимодействие димерного кластера [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ с избытком комплекса [Au(Ph₃P)Cl] в ДМФА. Из реакционного раствора выделено соединение [Au₇(Ph₃P)₇C][B₂₀H₁₈][Au(Ph₃P)Cl]·DMF, строение кластера золота представлено на рис. 119а. Кластер представляет собой одношапочную тригональную антипризму и выделен впервые. В литературе известен кластер [Au₆(Ph₃P)₆C]²⁺ с противоионами BF₄⁻ [191] или BF₃OCH₃⁻ [192], он имеет форму октаэдра.

 $[B_{20}H_{18}]^{2-} + [Au(Ph_3P)Cl] (\texttt{M36}) \xrightarrow{DMF} [Au_7(Ph_3P)_7C][B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl] \cdot DMF (\textbf{112})$

Образование кластеров золота в присутствии борных кластеров можно объяснить протекающими окислительно-восстановительными реакциями с участием *клозо*-бороводородных анионов.



Рис. 119. а) Строение кластера золота $[Au_7(Ph_3P)_7C]^{2+}$ в комплексе $[Au_7(Ph_3P)_7C][trans-B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl] \cdot DMF; б)$ строение $[Au^{III}(Bipy)Cl_2]_2[B_{20}H_{18}] \cdot CH_3CN.$

в) золото(III)

Проведение реакций комплексообразования золота(III) с использованием комплекса $[Au^{III}(Bipy)Cl_2][BF_4]$ показало, что кластерные анионы бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ восстанавливают золото(III) до Au^0 , разлагаясь при этом до боратов. Реакции протекают в ацетонитриле или системе ацетонитрил/вода.

 $[Au^{III}(Bipy)Cl_2][BF_4] + [B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN} Au^0$

Для димерного аниона удалось выделить комплекс золота(III) [Au^{III}(Bipy)Cl₂]₂[B₂₀H₁₈]·CH₃CN. Соединение выделяется из реакционного раствора в течение нескольких секунд после сливания растворов реагентов в ацетонитриле.

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

Строение соединения установлено методом РСА (рис. 1196). Соединение состоит из двух катионных комплексов золота(III) и димерного борного кластера.

Образование комплекса золота(III) можно объяснить его быстрым выведением из реакционного раствора, так что димерный кластер не успевает восстаносить золото(III). Проведение реакции в системе ацетонитрил/вода или ДМФА приводит к разложению борных кластеров и восстановлению золота.

Ш.2. Получение замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона в ходе реакций с металлами

Интересной особенностью рассмотренных процессов является образование в ходе реакций комплексообразования замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. Замещенные производные были получены только для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2^{-}}$ ввиду его склонности к реакциям замещения и высокой реакционной способности.

Замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона были выделены в реакциях комплексообразования кобальта и меди. В роли заместителя выступают азагетероциклические лиганды, участвующие в реакции комплексообразования.

III.2.1. Получение замещенных производных в ходе реакции комплексообразования меди

Получение *комплекса меди(I) с* Віру и монозамещенным производным [B₁₀H₉L]⁻ было обнаружено при проведении реакции комплексообразования меди(I) на воздухе при комнатной температуре.

 $[Cu_{2}^{I}B_{10}H_{10}] + 4 Bipy \xrightarrow{CH_{3}CN} [Cu^{I}(NCCH_{3})_{2}[2-B_{10}H_{9}Bipy]]$ (82) (mether 10%)

Кристаллы комплекса желтого цвета были отобраны от основной массы кристаллов [Cu^I₂(Bipy)₂[B₁₀H₁₀]] оранжевого цвета (см. Главу II) механически. Согласно данным РСА (Рис. 120), в комплексе замещенный анион [2-B₁₀H₉Bipy]⁻ представляет собой бидентатно координированный лиганд.



Рис. 120. Фрагмент структуры [Cu^I(NCCH₃)₂(2-B₁₀H₉Bipy)] (82).

Тетраэдрическое окружение атома 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 к атому Cu(I) группой B(1)-H(1) апикальной вершины полиэдра за счет образования 3ц2э 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 $[B_{10}H_9BPA]$ был получен с низким выходом при проведении реакции комплексообразования $[Cu_2^1B_{10}H_{10}]$ с BPA в боксе в атмосфере азота при температуре, близкой к нулевой; а также на воздухе при –20 С° (в последнем случае выход целевого продукта достигал 30%).

$$[Cu^{1}_{2}B_{10}H_{10}] + 4 BPA \xrightarrow{CH_{3}CN, N_{2}, 0^{\circ}C} [Cu^{11}(BPA)_{2}(NCCH_{3})_{2}][2-B_{10}H_{9}BPA]_{2} (5\%)$$

ИЛИ

 $[\operatorname{Cu}_{2}^{\mathrm{I}}\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_{10}] + 4 \operatorname{BPA} \xrightarrow{\operatorname{CH}_{3}\operatorname{CN}, -20^{\circ}\operatorname{C}} [\operatorname{Cu}^{\mathrm{II}}(\operatorname{BPA})_{2}(\operatorname{NCCH}_{3})_{2}][2-\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_{9}\operatorname{BPA}]_{2} (30\%)$

Комплекс меди(II) [Cu^{II}(BPA)₂(NCCH₃)₂][2-B₁₀H₉BPA]₂ · 2H₂O (**81** · 2H₂O) состоит из комплексного катиона [Cu^{II}(BPA)₂(NCCH₃)₂]²⁺ и замещенного производного *клозо*декаборатного аниона [2-B₁₀H₉BPA]⁻, в положении В2 в качестве заместителя находится молекула ВРА. Строение комплекса представлено на рис. 121.



Рис. 121. Строение [Cu^{II}(BPA)₂(NCCH₃)₂][2-B₁₀H₉BPA]₂·2H₂O (**81**· 2H₂O): а) фрагмент структуры, б) строение замещенного аниона [2-B₁₀H₉BPA]⁻.

III.2.2. Получение замещенных производных в ходе реакции комплексообразования кобальта

При изучении реакции комплексообразования кобальта с декагидро-*клозо*декаборатным анионом в ацетонитриле в присутствии *фенантролина* установлено, что в реакции образуются два продукта: комплекс кобальта(II) [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] и нейтральное замещенное производное [1,2-B₁₀H₈Phen].

 $\operatorname{CoCl}_2 + 2 \operatorname{Phen} + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN} [\operatorname{Co}(\operatorname{Phen})_3][B_{10}H_{10}] + [1,2-B_{10}H_8\operatorname{Phen}]$ (83)

Первым продуктом взаимодействия является комплекс $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$, который быстро образуется и выводится из реакционного раствора с выходом около 30% по бору. Строение комплекса $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ описано в главе II (см. рис. 79). В результате изотермического упаривания фильтрата на воздухе в течение суток наблюдали образование второй фракции - оранжевых кристаллов соединения $[1,2-B_{10}H_8Phen]$ (83) с выходом около 20%. По данным элементного анализа, ИК, ЯМР ¹¹В спектроскопии и РСА оказалось, что соединение представляет собой нейтральное замещенное производное *клозо*-декаборатного аниона $[1,2-B_{10}H_8Phen]$ с молекулой фенантролина в качестве заместителя, которая бидентатно присоединена к кластеру бора в положениях 1 и 2 борного кластера. Структура соединения приведена на рис. 122.



Рис. 122. Структура соединения 1,2-[В₁₀Н₈Phen].

Вторая фракция не содержит катиона металла: вылеление соелинений $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ и $[1,2-B_{10}H_8Phen]$ из реакционного раствора приводит к полному выведению Phen и неполному выведению катиона металла из раствора. Добавление в маточный раствор диметилформамида привело к выделению комплекса $[Co(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$, строение которого было рассмотрено в главе II (см. рис. 73).

Проведение этой реакции в ДМФА привело к селективному образованию замещенного производного с высоким выходом (около 80%) без каких-либо других соединений, содержащих кластер бора.

 $\operatorname{CoCl}_2 + \operatorname{Phen} + [\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_{10}]^{2-} \xrightarrow{DMF} [1,2-\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_8\operatorname{Phen}]$

Данная реакция протекает только в присутствии кислорода воздуха. Проведение реакции в боксе в атмосфере азота не приводит к выделению замещенного производного, только к получению $[Co(Phen)_3][B_{10}H_{10}].$ а комплекса Полученные данные свидетельствуют, что наличие кислорода воздуха является непременным условием протекания реакции замещения. Кроме того, реакция протекает во времени, проведение реакции в ДМФА создает идеальные условия для селективного получения замещенного производного [1,2-В₁₀Н₈Phen], т.к. только в случае эквимолярного соотношения реагентов все соединения в течение длительного времени остаются в растворенном виде. Можно предположить, что под действием кислорода воздуха образуется комплекс трехвалентного кобальта, который, по-видимому, вступает в окислительно-восстановительную реакцию с клозо-декаборатным анионом и Phen, что и приводит к получению замещенного производного [1,2-В₁₀Н₈Phen] и, по-видимому, обратному восстановлению трехвалентного кобальта до двухвалентного. Об участии клозо-декаборатного аниона в окислительновосстановительной реакции свидетельствует наличие пика в ¹¹В ЯМР спектрах реакционной смеси при +19.5 м.д., которой соответствует присутствию в растворе боратов.

Следует отметить, соединение $[1,2-B_{10}H_8Phen]$ не описано в литературе. Получение этого соединения не может быть проведено с помощью широко изученного метода кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения терминальных атомов водорода в *клозо*-декаборатном анионе [11], который требует наличия кислоты в реакционном растворе. В присутствии кислоты будет протекать протонирование одного или обоих атомов азота молекулы фенантролина, что приведет к образованию соответствующих солей кластерного аниона бора [PhenH][B₁₀H₁₀] или [PhenH₂][B₁₀H₁₀]. Подробнее процессы протонирования лигандов описаны позднее.

Аналогичные реакции были изучены для других органических лигандов фенантридина, бипиридиламина, бипиридила, 1,2-диаминобензола, аминопиридина. Реакции были проведены в ДМФА при эквимолярном соотношении реагентов.

Для *фенантридина* установлено, что реакция комплексообразования/замещения с участием *клозо*-декаборатного аниона не протекает. Согласно ¹¹В ЯМР спектру реакционного раствора, содержащего $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, CoCl₂ и 5NPhen в ацетонитриле, *клозо*-

163

декаборатный анион не претерпевает никаких изменений. Из реакционного раствора выделен комплекс кобальта с фенантридином [Co(5NPhen)₂Cl₂] (см. рис. 74).

 $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ + CoCl₂ + 5NPhen \xrightarrow{DMF} [Co(5NPhen)₂Cl₂]

Реакция с участием **2,2'-бипиридила** в ДМФА протекает с образованием монозамещенного производного [2-В₁₀Н₉Віру]⁻, образование которого было обнаружено по данным ¹¹В ЯМР спектра реакционного раствора, содержащего хлорид кобальта, *клозо*-декаборатный анион и Віру.

 $\operatorname{CoCl}_2 + 1 \operatorname{Bipy} + [\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_{10}]^{2-} \longrightarrow [2-\operatorname{B}_{10}\operatorname{H}_9\operatorname{Bipy}]^{-}$

После сливания реагентов реакционный раствор кипятили в течение 1 часа, т.к. при комнатной температуре из реакционного раствора выпадает комплекс $[Co(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$. При повышении температуры реакционного раствора до 100°С комплекс из реакционной среды не выпадает. В ¹¹В ЯМР спектре реакционного раствора присутствуют сигналы, соответствующие монозамещенному производному *клозо*-декаборатного аниона с заместителем в положении 2, его строение соответствует описанному выше для комплекса меди(I) $[Cu^I(NCCH_3)_2[2-B_{10}H_9Bipy]].$

В ¹¹В ЯМР спектре соединения (рис. 123) присутствует сигнал при -5.07 м.д., соответствующий атому бора, связанному с заместителем; два сигнала при 4.70 и 1.88 м.д. соответствуют апикальным атомам бора; четыре сигналы при -21.05, -23.03, -24.27 и -25.85 от экваториальных атомов бора в кластере. Соотношение интегральных интенсивностей 1:1:1:2:2:2:1. Кроме того, в спектре присутствует сигнал при 22.23 м.д., соответствующий присутствию боратов в реакционном растворе. В отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия В-Н все сигналы, кроме атома бора, связанного с заместителем (В2) и сигнала от боратов, переходят в дублеты.



Рис. 123. ¹¹В ЯМР спектр реакционного раствора CoCl₂, Bipy и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в ДМФ.

Аналогичная реакция с **2-аминопиридином** также приводит к получению в реакционном растворе моно-замещенного продукта $[B_{10}H_9NH_2Py]^-$. Спектр ЯМР (рис. 124) аналогичен вышеописанному спектру соединения $[2-B_{10}H_9Bipy]^-$ (рис. 123), что позволяет предполагать аналогию в их строении. В спектре также присутствуют сигналы от непрореагировавшего *клозо*-декаборатного аниона и продуктов его разложения. Отметим, что в литературе описано дизамещенное производное *клозо*-декаборатного аниона $Ph_4P[2,9-B_{10}H_8NH_2Py]$ с экзо-полиэдрическими связями В-N, полученное при взаимодействии ($Bu_4N_2[B_{10}H_{10}]$ с 2-аминопиридином [193]. Реакция с ВРА протекает аналогично, вид ¹¹В ЯМР спектра реакционного раствора, полученного при эквимолярном соотношении CoCl₂, ВРА и (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] в ДМФ, соответствует представленным на рис. 123 и 124. Для *1,2-диаминобензола* было установлено, что в результате реакции CoCl₂ с DAB и $[B_{10}H_{10}]^2$ - *клозо*-декаборатный анион полностью деградирует до боратов. Эта реакция протекает и в ацетонитриле, и в ДМФА, при комнатной температуре и при температуре -20°С.





Таким образом, замещение в *клозо*-декаборатном анионе протекает при взаимодействии *клозо*-декаборатов с хлоридом кобальта или меди на воздухе в присутствии азагетероциклических лигандов в условиях протекания окислительновосстановительных реакций. Получение монозамещенного производного $[2-B_{10}H_9L]^-$ наблюдается в присутствии Віру, ВРА и РуNH₂, для фенантролина получено нейтральное дизамещенное производное $[1,2-B_{10}H_8L_2]$, для DAB кластерный анион деградирует до боратов, при использовании 5NPhen *клозо*-декаборатный анион не принимает участия в реакции. Следует отметить, что реакции замещения протекают в апротонных органических растворителях (ДМФА, ацетонитрил) и не протекают в воде.