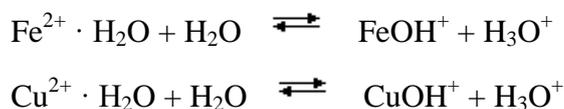


III.3. Образование катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора в ходе реакций комплексообразования

При проведении реакций комплексообразования в водных растворах необходимо учитывать возможность изменения рН раствора вследствие протекания гидролиза катионов металлов в водной среде. Образование ионов оксония в реакционном растворе может приводить к протонированию органических лигандов, присутствующих в реакционном растворе, что в конечном счете влияет на состав и строение образующихся продуктов.

Во многих методиках синтеза комплексов металлов с лигандами последние используются в виде их протонированных форм. Протонирование и депротонирование азагетероциклов в водной среде протекает относительно легко, поэтому в реакционных растворах наряду с катионными комплексами металлов присутствуют протонированные молекулы лигандов, которые в конечном счете могут содержаться в продуктах реакции. Вероятность их присутствия особенно высока, если в реакционном растворе отсутствуют другие устойчивые катионы. В качестве примера можно привести синтез соединений железа(III) $[\text{HL}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ($\text{L} = \text{Vipy}, \text{Phen}$) [194], которые образуются в водном растворе при взаимодействии FeCl_3 и лиганда L . В то же время на состав продукта реакции влияет стабильность образующегося катионного или анионного комплекса, образующегося в данных условиях. В частности, аналогичная реакция с хлоридом железа(II) при изменении рН в широком диапазоне приводит к синтезу соединений, содержащих катионный комплекс $[\text{FeL}_3]^{2+}$ ввиду его очень высокой стабильности [185]; константа равновесия реакции $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{HPhen}^+ \rightleftharpoons [\text{FeL}_3]^{2+} + 3\text{H}^+$ равна $2.5 \cdot 10^6$ [195]. Следует отметить, что рН среды снижают при проведении реакций комплексообразования, чтобы снизить гидролиз по катиону, однако при этом необходимо учитывать возможность получения протонированных форм органических лигандов, присутствующих в реакционном растворе.

При растворении солей переходных металлов в воде протекает гидролиз. В соответствии с протонной теорией, диссоциация соли металла приводит к образованию гидратированных катионов и анионов. Гидратированные катионы металлов, в частности, используемые в работе катионы железа(II) и меди(II), в водном растворе обладают кислотными функциями – отдают протоны молекулам воды:

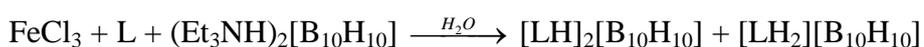


В результате этого процесса рН среды понижается. Степень гидролиза катионов увеличивается в ряду Ni^{2+} , La^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} .

При наличии в реакционной среде компонентов, которые могут необратимо связываться с катионом оксония и выпадать из реакционного раствора в виде нерастворимого соединения, по принципу Ле-Шателье реакция сдвигается в сторону образования протонированных продуктов, и процесс протонирования является основным процессом, протекающим в реакционной среде.

Реакции комплексообразования железа(II) и меди(II) с анионом бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и лигандами L (L = *Віру*, *Phen*) в органических растворителях описаны в главе II и ранее в главе III. Образование продуктов, содержащих протонированные органические лиганды L, не было обнаружено.

Изучение аналогичных реакций комплексообразования железа(II) и меди(II) с лигандами L (*Віру*, *Phen* и *ВРА*) в воде показало, что помимо основного продукта реакции комплексообразования, комплексов железа(II) или меди(II), из реакционного раствора в качестве второй фракции выпадают соли моно- или дипротонированного лиганда L $[\text{LH}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{LH}]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, образование которых обусловлено протеканием процесса гидролиза Fe^{2+} или Cu^{2+} . Соединения выпадают в виде смеси кристаллов желтого и оранжевого цветов и могут быть разделены механически. Следует отметить, что при проведении реакции с использованием соли железа(III), продукты, содержащие протонированные лиганды, являются основными продуктами реакции.



В ИК-спектрах *клозо*-декаборатов моно- и дипротонированных органических лигандов - бипиридила, фенантролина и бипиридиламина, - наблюдается расщепление полосы валентных колебаний ВН-связей в области $2550\text{-}2400\text{ см}^{-1}$, связанное с наличием контактов НН-групп протонированных лигандов с ВН-группами *клозо*-бороводородного аниона. Реакции протонирования азаетероциклических лигандов протекают неселективно, из реакционного раствора выпадают соли с разной степенью протонирования лиганда L, строение которых установлено методом РСА.

Для *бипиридиламина* из реакционного раствора, содержащего FeCl_2 , получено соединение $(\text{НВРА})_2(\text{H}_2\text{ВРА})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**119** · $2\text{H}_2\text{O}$), содержащее монопротонированный катион ВРАН^+ , дипротонированный катион ВРАН_2^{2+} и *клозо*-декаборатный анион (рис. 125). Катионы ВіруНН^+ плоские; присоединенный протон образует асимметричную внутримолекулярную Н-связь $\text{N}\cdots\text{N}$ ($\text{N}\cdots\text{N}$ 2.593 и 2.586, $\text{N}\cdots\text{H}$

1.18 и 1.22, Н...N 1.56 и 1.52 Å, NHN 142° и 141°); мостиковые аминогруппы образуют Н-связи N-H...O с молекулами воды (N...O 2.734 и 2.738 Å). NH-группы пиридиновых циклов образуют очень короткие контакты с ВН-группами анионов (Н...Н 1.65 и 1.68, Н...В 2.23 и 2.18 Å). Мостиковая NH-группа также образует контакт, хотя и более длинный, с группой ВН (Н...Н 1.91, Н...В 2.50 Å). OH-группы молекул воды направлены на анионы (Н...Н 1.94-2.26, Н...В 2.45-2.57 Å).

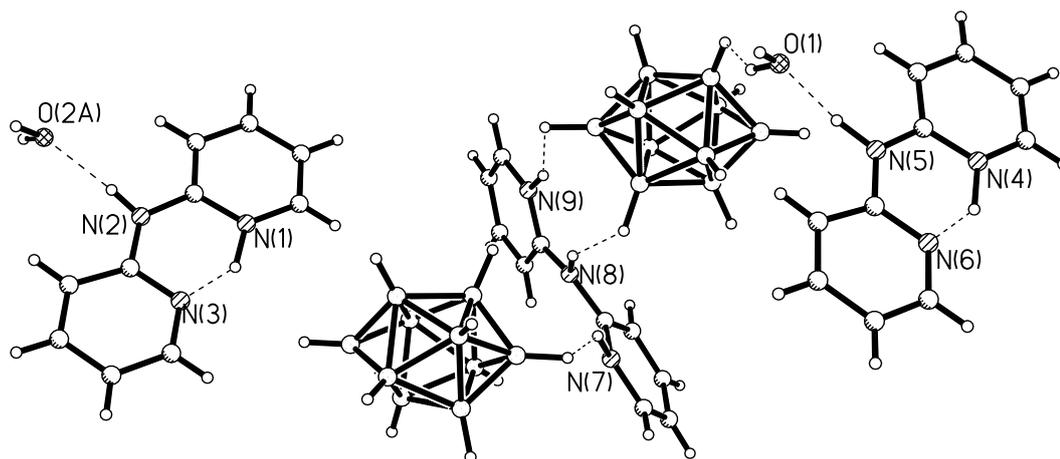


Рис. 125. Строение $(\text{NBPA})_2(\text{H}_2\text{BPA})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**119** · $2\text{H}_2\text{O}$).

При добавлении ВРА в раствор $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в системе ацетонитрил/ТФУ образуется смешаннокатионный комплекс $(\text{NHEt}_3)(\text{NBPA})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**122** · $2\text{CH}_3\text{CN}$) (рис. 126), который содержит триэтиламмониевый катион и катион монопротонированного бипиридила. Структура содержит два органических катиона. В centrosymmetricной группе все структурные элементы занимают частные позиции и оба катиона разупорядочены. Переход в неcentrosymmetricную группу не снимает разупорядочения катиона NHEt_3^+ , и уточнить его удастся с наложением ограничений на изменение длин связей. Искаженная геометрия и высокие погрешности не позволяют однозначно судить об упорядочении катиона аминобипиридила и локализации кислого протона в нем. В любом случае кислый протон образует внутримолекулярную Н-связь N-H...N, а аминогруппы N(3)-H и N(1)-H образуют контакты N-H...H-B с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$.

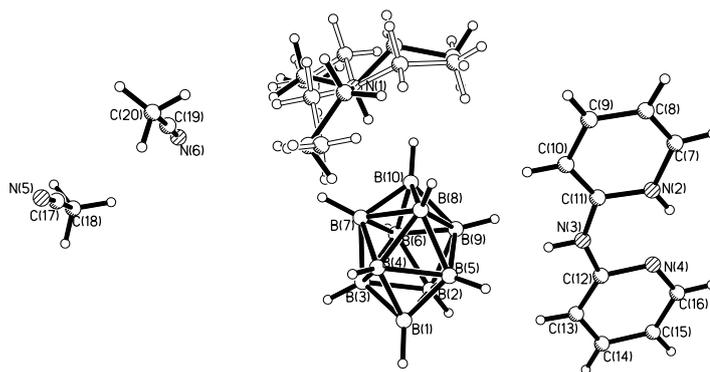


Рис. 126. Фрагмент структуры $(\text{NHEt}_3)(\text{HBPB})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**122** · $2\text{CH}_3\text{CN}$)
(катион разупорядочен).

Получение соединения $(\text{NHEt}_3)(\text{HBPB})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ с монопротонированным лигандом подтверждает неселективность процесса протонирования, в сильнокислых условиях происходит получение и моно-, и дипротонированных лигандов L.

Для *фенантролина* выделено несколько солей протонированного фенантролиния с разной степенью протонирования. Кристалл соединения $[\text{H}_2(\text{Phen})_{4.5}][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**121**) (рис. 127) содержит 4 независимые молекулы Phen в общей позиции и одну – разупорядоченную вокруг центра симметрии. Три молекулы упакованы стопками с межплоскостным расстоянием ~ 3.55 Å. Протоны не локализованы. В ячейке $[\text{HPhen}]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**122**) (рис. 128) содержится два независимых аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и четыре катиона фенантролиния.

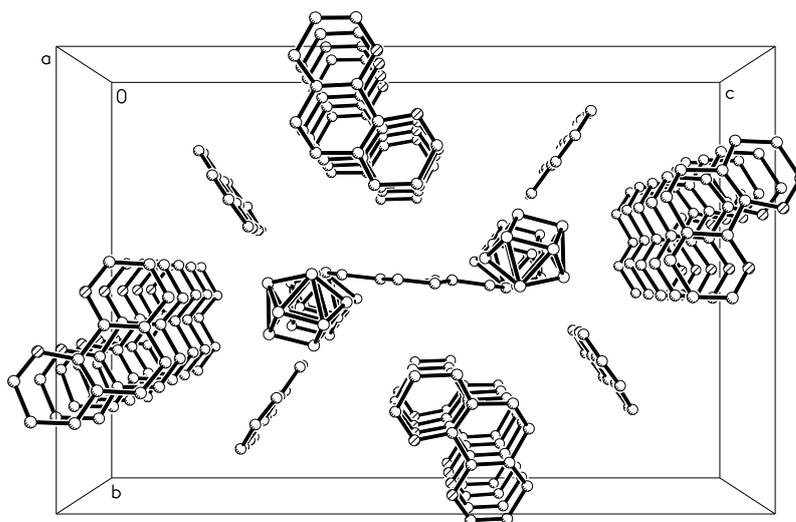


Рис. 127. Фрагмент структуры $[\text{H}_2(\text{Phen})_{4.5}][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**121**).

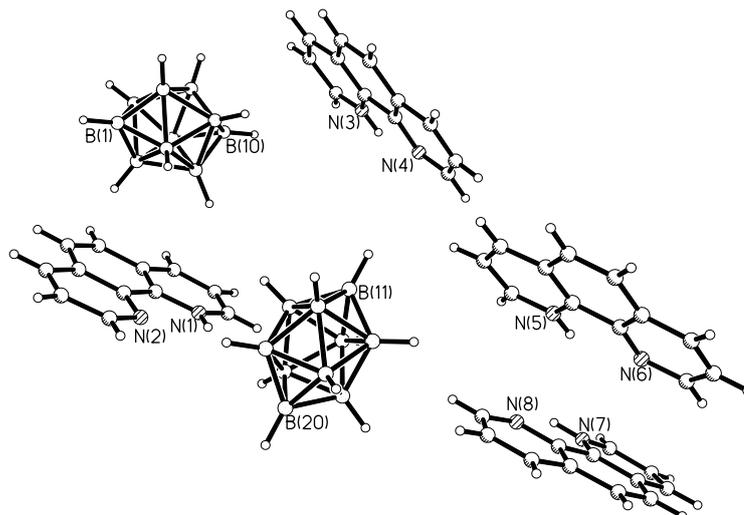


Рис. 128. Фрагмент структуры $[\text{H}(\text{Phen})]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**122**).

Процессы протонирования азагетероциклических лигандов L (L = Вирю, Phen, ВРА) протекают совместно с реакциями комплексообразования меди(II) и железа(II) в воде и в системе ацетонитрил/трифторуксусная кислота. Из водных растворов синтезированы комплексы меди(II) и железа(II) $[\text{ML}_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (L = Вирю, Phen) и $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (L = ВРА) (описаны в главе I), в качестве побочных продуктов из реакционных растворов выпадают соли моно- и дипротонированных лигандов $[\text{LH}]^+$ и $[\text{LH}_2]^{2+}$, при этом реакции протекают неселективно, так что в соединениях присутствуют указанные одно- и двухзарядные катионы отдельно или в комбинациях. В том числе и с непротонированными лигандами. Процесс протонирования и в воде, и в системе ацетонитрил/ТФУ протекает неселективно с образованием нескольких продуктов для каждого лиганда L.

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

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

Комплексы металлов характеризуются такой интересной особенностью, как способность образовывать изомеры, обладающие одинаковой химической формулой и составом, но различным строением, что часто обуславливает различия в их физико-химических свойствах. При этом существует истинная изомерия комплексов, при которой состав внутренней сферы и строение лигандов, координированных к металлу, не меняется (геометрическая или *цис-транс* изомерия, оптическая или зеркальная, конформационная, связевая), и изомерия с изменением состава координационной сферы или строения лигандов (ионизационная, гидратная, координационная, лигандная, формальная). Примеры соответствующих изомеров представлены на рис. 129.

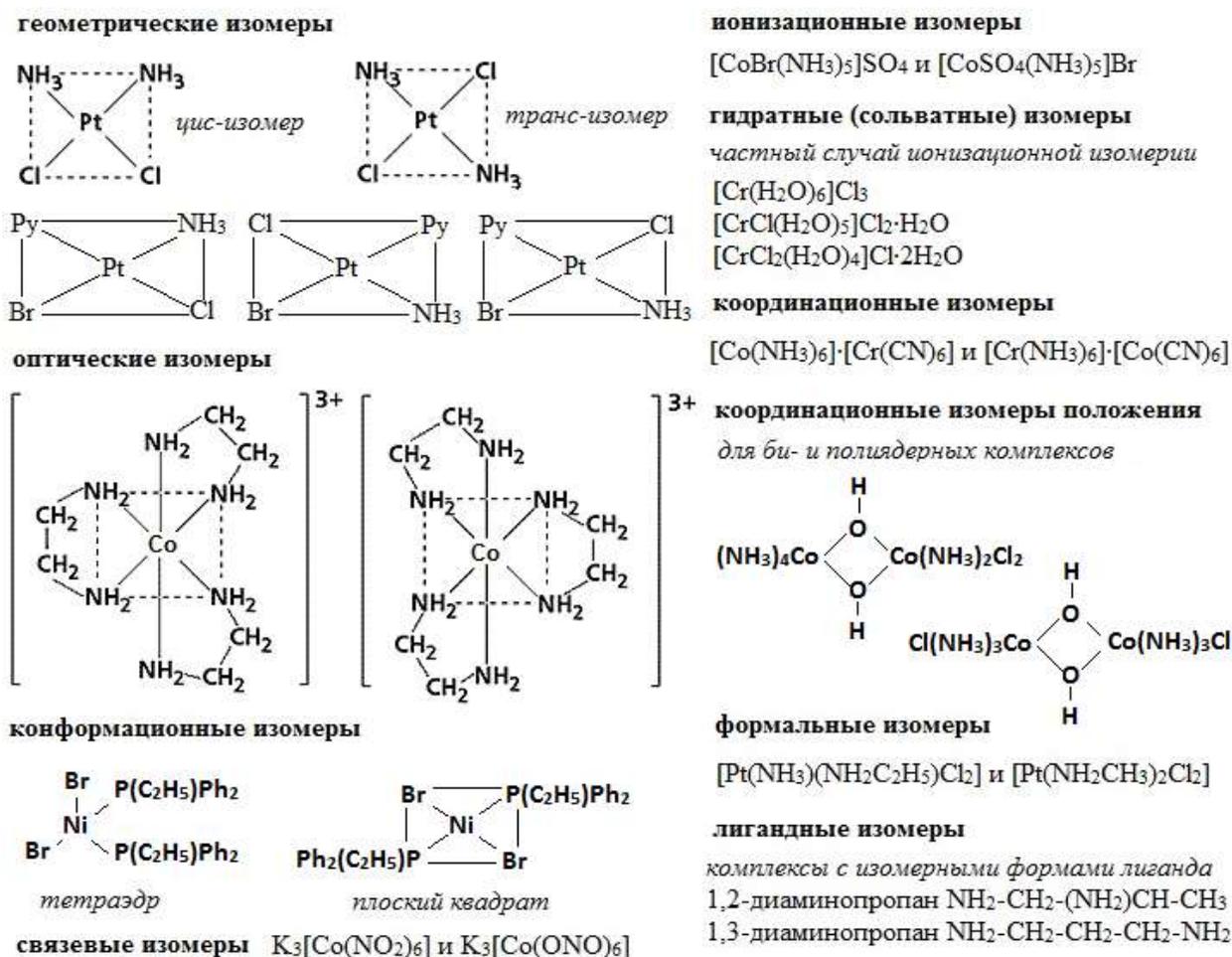


Рис. 129. Изомеры координационных соединений.

Все перечисленные виды изомерии подразумевают классический подход к координационным соединениям в рамках координационной теории А. Вернера, которая была предложена в 1893 г. Согласно этой теории, в центре комплекса находится металл-комплексообразователь, вокруг которого координированы лиганды. Именно взаимное расположение лигандов вокруг атома металла приводит к изменению внутренней координационной сферы металла и обуславливает существование тех или иных видов изомеров.

В дальнейшем речь пойдет об изомерии в комплексных соединениях с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, а также изомерии в анионе $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и его комплексах. Изомерия в соединениях с *клозо*-декаборатным анионом возникает в результате различного расположения металлов вокруг объемного кластера бора, что обусловлено геометрией десятивершинного полиэдра и его димера. Идея о позиционной изомерии распространяется и на замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона с двумя функциональными группами. Фактически, изомеры комплексов $[M_2B_{10}H_{10}]$ (M = атом металла) и солей $Cat_2[B_{10}H_8X_2]$ (X = функциональная группа заместителя) можно считать аналогами с точки зрения позиционной изомерии, связанной с расположением двух атомов металла или функциональных групп вокруг борного полиэдра. Следует особенно подчеркнуть, что при этом виде изомерии координационная сфера вокруг атома металла остается неизменной независимо от атома бора, участвующего в образовании связи.

В соединениях с димерным кластером $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ возможно существование нескольких видов изомерии. Помимо позиционной изомерии, т.е. расположения атомов металлов вокруг борного кластера, возможна связевая изомерия, т.к. связь между кластером бора и атомом металла может осуществляться не только с образованием $3c2e$ связи (MNB), но и с образованием мостиковой связи M-H-B, при этом угол MNB практически развернутый. Кроме того, димерный кластер существует в виде трех изомеров: $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-}$, $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (геометрические изомеры) и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (связевый изомер, наличие новой связи BNB).

Помимо указанных видов изомерии, в результате различий в координационной сфере металла-комплексообразователя были синтезированы соединения с внешнесферным *клозо*-декаборатным анионом, образующиеся при этом изомеры согласуются с представленными на рис. 129.

IV.1.1. Позиционная изомерия в полимерных комплексах с *κ*озо-декаборатным анионом

В диссертации Малининой Е.А. (2009) [174] была рассмотрена изомерия, возникающая в полимерных анионных комплексах с *κ*озо-декаборатным анионом $\text{Cat}[\text{M}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$). Обнаружено, что в структурах полимерных комплексов кластерный анион бора координируется к атомам металла двумя ребрами полиэдра, играя роль мостикового лиганда, который соединяет два атома металла между собой, приводя к образованию полимерных цепей -кластер-металл-кластер-металл-. В частности, по данным РСА было обнаружено, что в комплексах $(\text{Et}_2\text{NH}_2)[\text{Cu}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ и $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ *κ*озо-декаборатный анион координируется к атомам металла апикальными ребрами 1-2, 7-10 (8-10), тогда как в комплексе $\text{Cs}[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ атомы серебра координируют кластерный анион по апикальным ребрам при одной вершине 1-2, 1-4. В комплексах $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Cu}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ и $\text{Cs}[\text{Cu}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ кластерный анион бора координируется к атомам металла апикальным и экваториальным ребром 1-2, 3-7 (5-8). Во всех синтезированных и описанных соединениях $\text{Cat}[\text{M}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ реализуется **реберная координация** *κ*озо-декаборатного аниона к атомам металла.

В настоящей работе синтезирован полимерный комплекс меди(I) $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cu}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, его синтез описан в главе II. Согласно данным РСА (рис. 130), в структуре соединения полимерная цепь образована мостиковыми *κ*озо-декаборатными анионами, которые координируются к атомам меди по двум экваториальным атомам. В полученном соединении впервые обнаружена координация *κ*озо-декаборатного аниона **по двум атомам**, а не по ребрам. Фактически, полученную полимерную цепь можно рассматривать как связевый изомер описанных в литературе комплексов $\text{Cat}[\text{M}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$.

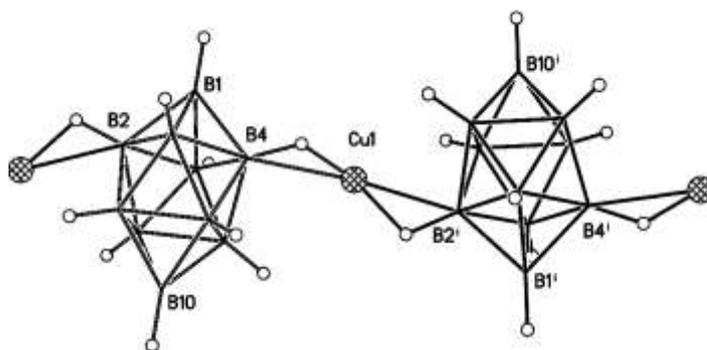


Рис. 130. Строение полимерной цепи $\{[\text{Cu}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]\}_n$ в соединении $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cu}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$.

Координация атома металла в полимерных комплексах **по грани** борного полиэдра впервые обнаружена для комплекса $\{(\text{Pr}_4\text{N})[\text{Ag}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\}_n$, строение которого описано в

[174]. В комплексе анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координируются к каждому атому $\text{Ag}(1)$ асимметрично апикальными гранями полиэдра $\text{B}(1)\text{B}(2)\text{B}(3)$ и $\text{B}(10)\text{B}(9)\text{B}(6)$ (рис. 131). Асимметрия заключается в смещении атома $\text{Ag}(1)$ в сторону апикальных ребер $\text{B}(1)\text{--}\text{B}(2)$ и $\text{B}(9)^{(1)}\text{--}\text{B}(10)^{(1)}$, так что связи $\text{Ag}(1)\text{--}\text{B}(3)$ и $\text{Ag}(1)\text{--}\text{B}(6)^{(1)}$ (2.761(4) и 2.618(4) Å) существенно ослаблены по сравнению с остальными связями $\text{Ag}(1)\text{--}\text{B}(\text{H})$ (2.424(4)–2.484(4) Å).

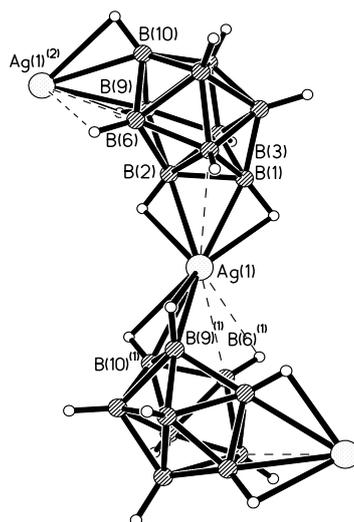


Рис. 131. Фрагмент структуры комплексов $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{Ag}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ [174].

В настоящей работе было синтезировано соединение $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Ag}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (рис. 132), синтез описан в главе II (строение см. рис. 96). В этом соединении наблюдается смешанная реберно-граневая координация *клозо*-декаборатного аниона к атомам серебра, что для анионных комплексах $\text{Cat}[\text{Ag}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ обнаружено впервые. Расстояния Ag--B составляют 2.441–2.547 Å, Ag--H 2.092–2.455 Å.

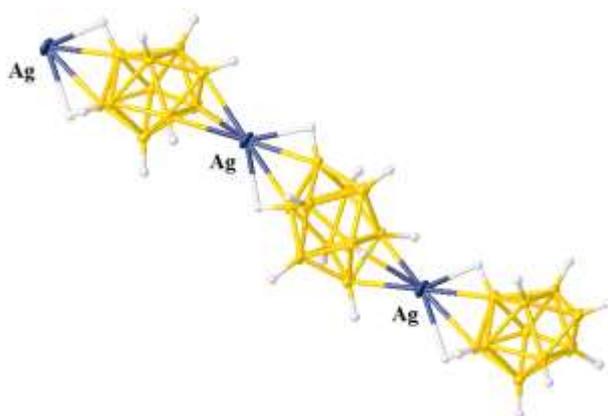


Рис. 132. Фрагмент полимерной цепи комплекса $\{\text{Ph}_4\text{P}[\text{Ag}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\}_n$ (**98**) (б).

Таким образом, на настоящий момент в полимерных соединениях получены примеры всех возможных способов координации *клозо*-декаборатного аниона в полимерных соединениях $\text{Cat}[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$: *координация по атому, ребру, грани борного кластера и смешанная реберно-граневая координация борного кластера*.

IV.1.2. Позиционная изомерия в моноядерных комплексах с *клозо*-декаборатным анионом

Как было рассмотрено в главе II, *клозо*-декаборатный анион участвует в образовании большого числа моноядерных и биядерных комплексов, в которых бороводородный кластер является мостиковым лигандом, а дополнительные органические лиганды L - терминальными. В ходе изучения реакций комплексообразования серебра в присутствии избытка трифенилфосфина и смеси $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] + [\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]$ синтезированы *два позиционных изомера* моноанионов $[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}](\text{PPh}_3)_2]^-$ и $[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}](\text{PPh}_3)_2]^-$, сокристаллизующихся в составе комплексов $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x](\text{PPh}_3)_2]$ ($x = 0$ или 1), которые были селективно получены из ДМФА и ацетонитрила, соответственно. Подробнее их синтез описан в главе II. Строение замещенных продуктов в составе комплексов показано на рис. 95.

На рис. 133 представлено схематическое изображение комплексов серебра с трифенилфосфином и незамещенным кластерным анионом бора $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}](\text{PPh}_3)_2]$, состоящих из катионного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$ и анионного комплекса серебра $[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}](\text{PPh}_3)_2]^-$ с апикальной (а) или экваториальной (б) координацией атома борного кластера атомом серебра. Эти соединения сокристаллизуются в кристаллах с монозамещенными анионами $[\text{Ag}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}](\text{PPh}_3)_2]^-$. В силу геометрических особенностей при экваториальном расположении атома серебра возможно существование двух энантиомеров с координацией по апикальному ребру 2-6 или 2-9. Сокристаллизация энантиомеров в случае их возникновения является отличительной особенностью кристаллов соединений с *клозо*-декаборатным анионом.

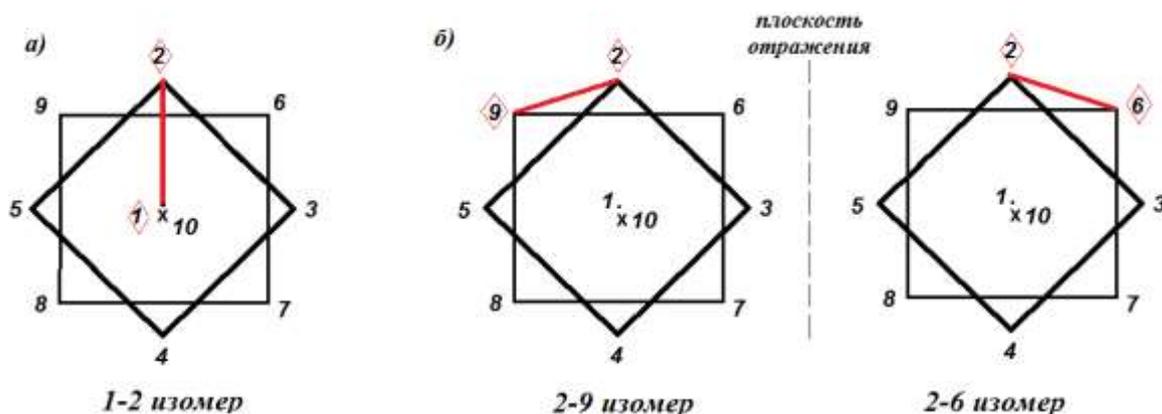


Рис. 133. Схематическое изображение анионных комплексов серебра $[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}](\text{PPh}_3)_2]^-$ с апикальной (а) или экваториальной (б) координацией кластера (здесь и далее вид вдоль оси, образованной апикальными атомами борного полиэдра).

На рис. 95а представлено строение анионного комплекса $[\text{Ag}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}](\text{PPh}_3)_2]^-$, нумерация в котором соответствует правилам ИЮПАК, так что заместитель имеет наименьший номер. В этом случае соединение можно описать формулой 9-10 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]]^-$. При этом в соединении сокристаллизуется комплекс с незамещенным анионом $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^-$, в котором серебро должно находиться при апикальном ребре 1-2, при этом атомы хлора разупорядочены по положениям 9 и 6. Для наглядного представления структур обоих соединений, на рис. 134 приведено схематичное изображение двух сокристаллизующихся комплексов с нумерацией относительно атома серебра.



Рис. 134. Схематическое изображение 1-2, 6(9) энантимеров $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]]^-$ (слева) и 1-2 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^-$ (справа), сокристаллизующихся в кристалле. В обоих соединениях нумерация начинается с координирующего ребра 1-2, связанного с атомом серебра (для $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]^{2-}$ - не по правилам ИЮПАК).

В соединении с экваториальной координацией борного кластера к атому серебра возникает такая же проблема с нумерацией. На рис. 95б представлено строение основного компонента кристалла, анионного комплекса 3-7 $[(PPh_3)_2Ag[2-B_{10}H_9Cl]]^-$. При рассмотрении строения незамещенного аниона очевидно, что ребро 3-7 (или 5-8 в случае энантиомера) должно иметь наименьший номер, т.е. должно быть 2-6 (энантиомер 2-9). При такой нумерации атом хлора разупорядочен по положениям 3 и 5, что схематично показано на рис. 135. В отсутствие координации борного кластера к металлу атом хлора занимал бы положение при атоме B2 борного кластера (нумерация от атома хлора).

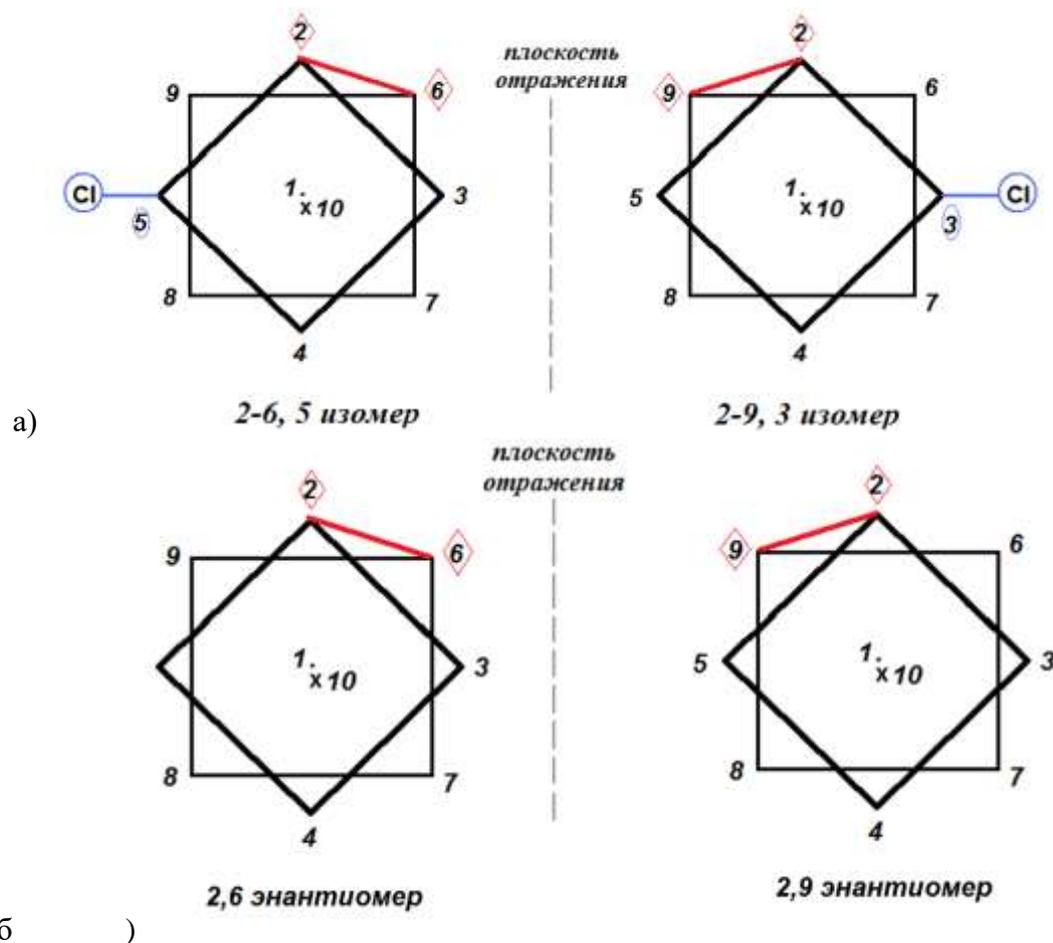


Рис. 135. Схематическое строение сокристаллизующихся анионных комплексов серебра $[Ag(PPh_3)_2[B_{10}H_{10}]]^-$: 2-9, 3 и 2-6, 5 энантиомеры (а) и 2-6 и 2-9 энантиомеры (б). В обоих соединениях нумерация - от положения атома серебра (координирующее ребро борного кластера 2-6(9)).

При реберной координации борного кластера к одному атому металла возможно всего два расположения металла относительно борного кластера - по апикальному и экваториальному ребру. Таким образом, нам удалось синтезировать и охарактеризовать оба возможных изомера моноядерных комплексов с кластерным анионом бора *при реберной* координации металла *по апикальному или экваториальному ребру*.

IV.1.3. Позиционная изомерия в биядерных комплексах с *клозо*-декаборатным анионом

Позиционная изомерия в биядерных комплексах серебра впервые была обнаружена в ходе выполнения кандидатской диссертации (Авдеева, 2008), первые примеры изомеров биядерных комплексов серебра с трифенилфосфином и *клозо*-декаборатным анионом представлены в докторской диссертации Малининой Е.А. [174]. В настоящей работе получены первые примеры аналогичных изомеров в реакциях комплексообразования меди и серебра с азагетероциклическими лигандами. Для наглядности описания проблем изомерии в биядерных комплексах трифенилфосфиновые комплексы серебра также представлены, но описаны как литературные данные.

б) реберная координация

Проводимые нами в последние годы систематические исследования координационной способности аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ показали, что варьирование условий реакций комплексообразования позволяет получать комплексные соединения различного строения, что обусловлено изменением координации *клозо*-декаборатного аниона. При изучении реакций комплексообразования меди(I) и серебра(I) с нейтральными органическими лигандами фенантридином и трифенилфосфином в ацетонитриле получены биядерные комплексы меди(I) и серебра(I) общей формулы $[M_2L_4B_{10}H_{10}]$, где $M = Cu(I), Ag(I)$; $L =$ фенантридин, трифенилфосфин [12, 13]. При этом объемный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ может координироваться к двум атомам металла различными ребрами. Учитывая геометрическое строение *клозо*-декаборатного аниона, в образование комплексов могут быть вовлечены как ребра, находящиеся при апикальных вершинах полиэдра, так и ребра экваториального пояса, а также ребра, соединяющие два экваториальных пояса между собой. Участие тех или иных ребер в координации к металлу приводит к возможности образования позиционных изомеров биядерных комплексов с кластерным анионом бора.

В *клозо*-декаборатном анионе (см. рис. ба) имеется 8 апикальных ребер (при двух апикальных вершинах $B1$ и $B10$, по четыре у каждой вершины), 8 ребер, образующих два экваториальных пояса (по четыре ребра в каждом поясе), и 8 ребер, соединяющих два экваториальных пояса между собой. Очевидно, что при реберной координации аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к двум атомам металла кластерный анион бора может координироваться любыми двумя ребрами из этих 24. Всего возможно 276 вариантов перестановки двух ребер, однако необходимо учитывать, что ребра в кластере должны иметь минимальный порядковый номер. После правильной нумерации соединений многие из них будут

повторяться, так что ввиду высокой симметрии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ теоретически возможно образование всего 25 различных изомеров, 17 из них при этом будут хиральны (т.е. имеют соответствующий зеркальный аналог). Вполне вероятно, что все 25 позиционных изомеров получить не удастся ввиду возникающих стерических затруднений, связанных с расположением двух групп ML_2 вокруг борного полиэдра, а также сложности подбора условий образования. Нами получен и охарактеризован наиболее информативным на настоящее время методом РСА монокристаллов ряд подобных позиционных изомеров.

Первая работа, где описаны зеркальные изомеры типа $[M_2L_4B_{10}H_{10}]$, опубликована Гиллом и Липпардом в 1975 г. [120]. В ней описано строение комплекса меди(I) $[Cu_2(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]$ (см. рис. 34а), который был получен при взаимодействии $[Cat_2B_{10}H_{10}]$ с $[Cu(Ph_3P)_2Cl]$. В образующемся соединении кластерный анион бора координируется к двум атомам металла двумя апикальными ребрами 1-2 и 6-10, находящимися при разных апикальных вершинах. Геометрия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обуславливает наличие зеркального изомера этому комплексу, в котором координирующими ребрами являются ребра 1-2 и 9-10. Схематично строение обоих энантиомеров при описываемой координации кластерного аниона бора показано на рис. 136. Фактически, строение этих двух зеркальных изомеров напоминает фрагменты правовращающей и левовращающей спиралей: 1-2-6-10 и 1-2-9-10, соответственно.

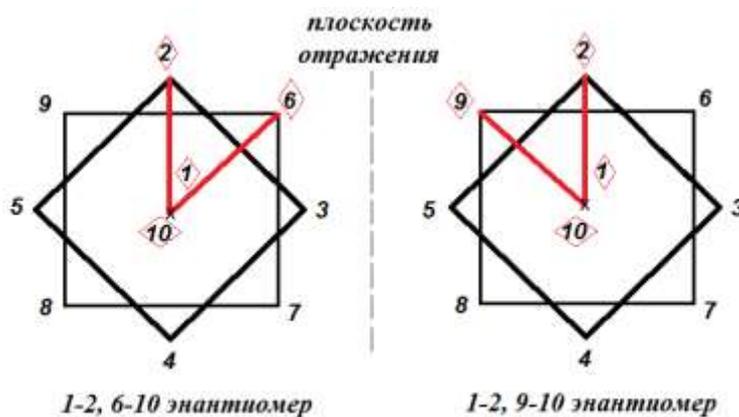


Рис. 136. Схематическое изображение 1-2, 6-10 и 1-2, 9-10 энантиомеров, сокристаллизующихся в кристаллах комплексов $[M_2(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]$, полученных в ацетонитриле ($M = Ag, Cu$) [121].

При взаимодействии $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ с $Ag(Ph_3P)_3NO_3$ в ацетонитриле получена аналогичная пара зеркальных изомеров комплекса серебра(I): 1-2, 6-10 и 1-2, 9-10 $[Ag_2(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]$ [121] (см. рис. 37). Как и в случае меди(I), в реакционной смеси кроме описанной пары зеркальных изомеров не присутствуют другие позиционные изомеры, реакция протекает селективно с образованием 1-2, 6(9)-10 энантиомеров (рис. 136).

Можно считать, что комплексы меди(I) и серебра(I) с трифенилфосфиновыми лигандами являются изоlobalьными аналогами протона, принцип изоlobalьной аналогии описан в [196]. Из литературных данных известно, что *клозо*-декаборатный анион может удерживать протон с образованием протонированной формы, ундекагидродекаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$. Образование моноаниона $[B_{10}H_{11}]^-$ наблюдается из систем, содержащих сильную карбоновую кислоту (трифторуксусная, муравьиная) и инертный органический растворитель (ацетонитрил, дихлорметан) [46-50]. Процесс образования аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ контролируется ^{11}B ЯМР-спектроскопией в динамике [50]. В растворе дополнительный атом водорода (протон) аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ мигрирует вокруг апикальной вершины полиэдрического аниона, в каждый момент времени находясь над одной из прилегающих апикальных граней борного остова [50]. Из реакционного раствора протонированная форма *клозо*-декаборатного аниона может быть выведена в составе крупного катиона, такого как $(Et_3NH)^+$ или $(Ph_4P)^+$ [34, 49].

Исходя из принципа изоlobalьности и принимая во внимание описанную способность *клозо*-декаборатного аниона в кислотных условиях удерживать возле себя протон, нами было предположено, что введение конкурирующего акцептора (протона) в процесс комплексообразования будет влиять на строение конечных соединений. Введение однозарядного катиона металла могло бы привести к конкуренции при образовании комплекса $[MB_{10}H_{10}]^-$ или протонированной формы $[B_{10}H_{11}]^-$, что может влиять на строение конечного продукта. В связи с этим реакцию комплексообразования проводили также в условиях протонирования *клозо*-декаборатного аниона, т.е. в системе ацетонитрил/ТФУ, а также из предварительно полученной соли ундекагидродекаборатного аниона $Cat[B_{10}H_{11}]^-$ в ацетонитриле.

При проведении реакции комплексообразования $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ с $Ag(Ph_3P)_3NO_3$ в смеси ацетонитрил/трифторуксусная кислота [125] получена другая пара зеркальных изомеров (рис. 137), в которых координация кластерного аниона осуществляется по апикальному ребру 1-2 и ребру, соединяющему два экваториальных пояса: 3-7 или 5-8 (пара энантиомеров) (строение см. рис. 37).

Проведение аналогичной реакции комплексообразования для комплексов меди(I) и серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами не представляется возможным, т.к. азагетероциклические лиганды в этих условиях протонируются, и из реакционных систем выпадают соли протонированных лигандов $(LH)_2[B_{10}H_{10}]$ и $(LH_2)[B_{10}H_{10}]$, подробнее о протонировании лигандов см. главу III.3.

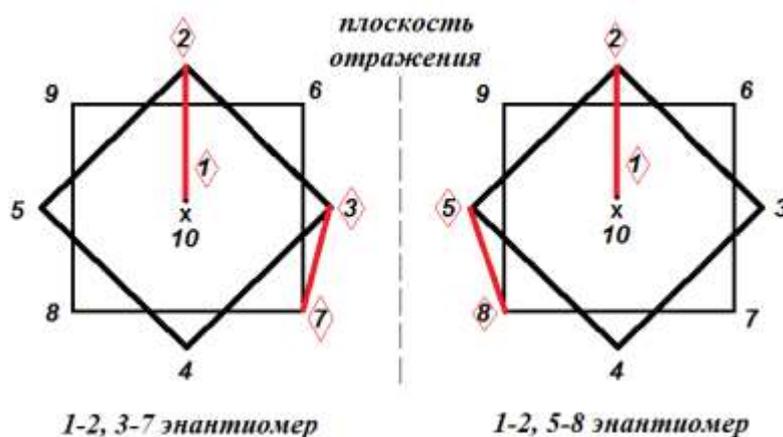


Рис. 137. Схематическое изображение 1-2, 3-7 и 1-2, 5-8 энантиомеров, сокристаллизующихся в комплексе $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, полученном из системы ацетонитрил/ТФУ [125].

Взаимодействие соли протонированного аниона $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ с $\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NO}_3$ в ацетонитриле привело к выделению еще одного позиционного изомера комплекса $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [121], в котором координирующими ребрами являются ребра 1-2 и 1-4 при одной апикальной вершине борного полиэдра (строение см. рис. 37). Зеркального изомера указанного комплекса не существует.

Изомер 1-2, 1-4 получен нами для комплекса меди(I) $[\text{Cu}_2(5\text{NPhen})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (синтез описан в главе II, строение см. рис. 91б) при взаимодействии соли протонированного аниона $[\text{CatB}_{10}\text{H}_{11}]$ с CuCl и фенантридином. Схематичное изображение изомера 1-2, 1-4 представлено на рис. 138а.

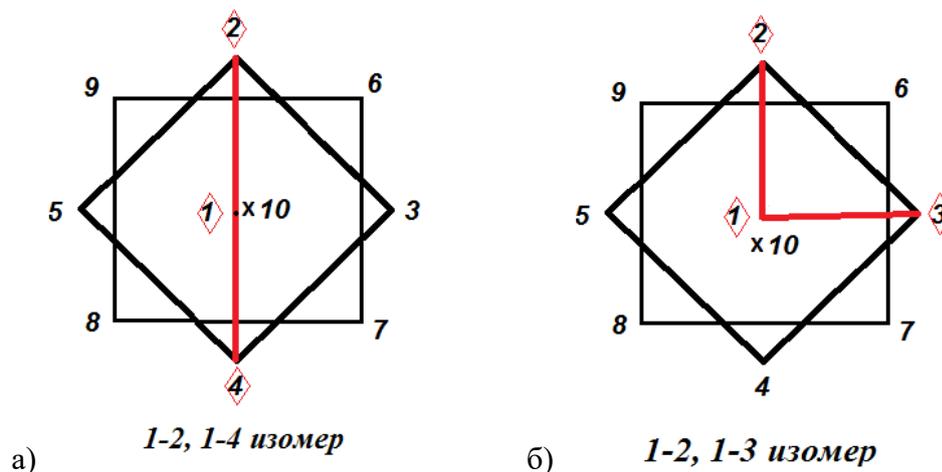


Рис. 138. Схематическое строение 1-2, 1-4 изомеров $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [121] и $[\text{Cu}_2(5\text{NPhen})_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, полученных из $[\text{CatB}_{10}\text{H}_{11}]$ в ацетонитриле (а), и 1-2, 1-3 позиционного изомера $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}](\text{dmapm})]$ [122] (б).

Еще один позиционный изомер комплексов $[M_2[B_{10}H_{10}]L_x]$ описан в литературе для тетрадентатного лиганда *dmarm* (1,1-бис{ди-(*o*-N,N-диметиланилинил)фосфино}метан). Комплекс $[Cu_2[B_{10}H_{10}](dmarm)]$ получен при взаимодействии дистанна-клозо-декабората $[Et_4N][Sn_2B_{10}H_{10}]$ с биядерным ацетонитрильным аддуктом $[Cu_2(CH_3CN)_2(dmarm)][BF_4]_2$ (строение см. рис. 346) [122]. В полученном соединении *клозо*-декаборатный анион координируется атомами меди(I) по апикальным ребрам 1-2 и 1-3 (рис. 138б). По-видимому, такое близкое расположение атомов металла (возле соседних ребер 1-2 и 1-3) определяется биядерной структурой исходного комплекса меди(I) $[Cu_2(CH_3CN)_2(dmarm)]^{2+}$ и тенденцией *клозо*-декаборатного аниона образовывать комплексы сначала по апикальной вершине с меньшим КЧ.

Последним на настоящий момент в ряду описываемых позиционных изомеров с реберной координацией *клозо*-декаборатного аниона является комплекс 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(5NPhen)_4B_{10}H_{10}]$ (рис. 91а), полученный в результате реакции комплексообразования $[Cu_2B_{10}H_{10}]$ с фенантридином в ацетонитриле (синтез см. Главу II.4). Интересно, что условия реакции получения 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(5NPhen)_4B_{10}H_{10}]$ аналогичны синтезу комплексов меди(I) и серебра(I) с положением металлов по ребрам 1-2, 6(9)-10. Координация по ребрам 1-2, 7(8)-10 была также обнаружена в комплексе $[Cu_2(BPA)_2B_{10}H_{10}]$, который получен при взаимодействии $[Cu_2B_{10}H_{10}]$ с бипиридиламином ВРА в ацетонитриле при -20° (синтез см. главу II.4, строение представлено на рис. 92). Изомеры 1-2, 7(8)-10 схематично представлены на рис. 139.

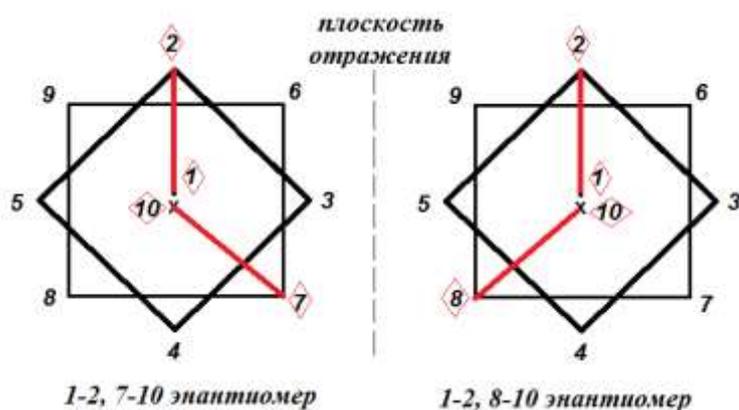


Рис. 139. Схематическое изображение строения 1-2, 7-10 и 1-2, 8-10 энантиомеров комплексов $[Cu_2(5NPhen)_4B_{10}H_{10}]$ и $[Cu_2(BPA)_2B_{10}H_{10}]$, полученных в ацетонитриле.

Следует подчеркнуть, что во всех случаях энантиомеры не могут быть разделены синтетически; они одновременно образуются в реакционной смеси и сокристаллизуются в монокристалле. В свою очередь, каждый позиционный изомер выделяется селективно и с высоким выходом.

Анализируя зависимость строения комплексов меди(I) и серебра(I) с моно- и бидентатными лигандами Ph₃P, 5NPhen и ВРА от условий проведения реакций комплексообразования, можно отметить, что реакции, которые проводились в ацетонитриле из солей [В₁₀Н₁₀]²⁻, приводят к получению изомеров 1-2, 6(9)-10 или 1-2, 7(8)-10; из солей протонированного *клозо*-декаборатного аниона – к получению изомера 1-2, 1-4; при проведении реакции в присутствии трифторуксусной кислоты координация *клозо*-декаборатного аниона осуществляется по ребрам 1-2, 3-7(5-8). При образовании 1-2, 7(8)-10 и 1-2, 6(9)-10 изомеров при проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле приводит к тому, что оба атома металла максимально удалены друг от друга и расположены при апикальных ребрах разных апикальных вершин.

Представленные экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с расчетами, проведенными для нейтрального кластера В₁₀Н₁₂ [197], который можно рассматривать как модель комплекса [M₂В₁₀Н₁₀]. В рамках теории функционала электронной плотности (в приближении V3LYP/6-311++G**//V3LYP/6-31G*) выполнены расчеты электронных и геометрических структур различных изомеров кластера бора В₁₀Н₁₂ [197]. На рис. 140 приведены структуры трех наиболее энергетически выгодных изомеров из 18 возможных структур, рассмотренных в статье [197]. В наиболее предпочтительных изомерах **1-3** (рис. 140) два дополнительных протона расположены над противоположными апикальными ребрами или гранями, при этом координация реализуется следующим образом: 1-2-3, 6-10 (структура **1**); 1-2-3, 7-8-10 (структура **2**) или 1-2, 7-10 (структура **3**). Положение протонов в поясе борного кластера энергетически менее выгодно.

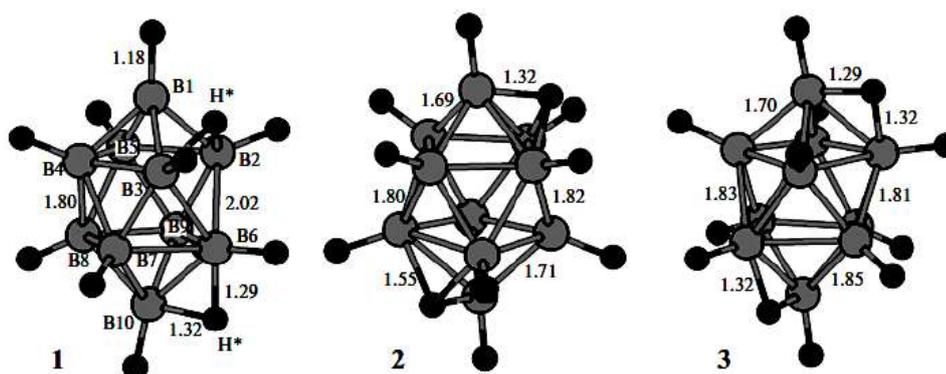


Рис. 140. Оптимизированные структуры наиболее предпочтительных изомеров В₁₀Н₁₂.

Таким образом, расчеты кластера В₁₀Н₁₂ коррелируют с экспериментальными результатами, полученными для комплексов [M₂L_xВ₁₀Н₁₀] в ацетонитриле: образование 1-2, 6(9)-10 и 1-2, 7(8)-10 изомеров практически равновероятно. Получение того или иного позиционного изомера, по-видимому, связано со стерическими особенностями образования

комплексов с крупными лигандами: объемным Ph₃P (координирующие ребра 1-2, 6(9)-10) и плоскими 5NPhen или BPA (координирующие ребра 1-2, 7(8)-10).

В случае проведения реакции комплексообразования при использовании протонированной формы *клозо*-декаборатного аниона процессы протонирования и комплексообразования конкурируют. Вероятно, протон, который в реакционном растворе прецессирует вокруг апикальной вершины борного полиэдра, не позволяет атому металла координировать кластерный анион бора по этой вершине, так что в конечном итоге из реакционного раствора выпадает 1-2, 1-4 изомер комплекса [M₂L_xB₁₀H₁₀]. Проведение реакции в присутствии ТФУ, когда протоны, по-видимому, сосредоточены возле обеих апикальных вершин, способствуют атаке кластера металлом в апикальный пояс, так что образуется 1-2, 3-7 (5-8) изомер [M₂L_xB₁₀H₁₀]. Образование энергетически невыгодного соединения с расположением атомов металла по соседним апикальным ребрам 1-2 и 1-3, вероятно, объясняется стягивающим эффектом тетраэдратного лиганда, который удерживает атомы меди в непосредственной близости друг к другу, а также тенденцией апикальной вершины первой участвовать в реакциях комплексообразования (см. Схемы 4 и 5, Глава II).

б) граневая и реберно-граневая координация клозо-декаборатного аниона

Описанные выше позиционные изомеры касались реберной координации *клозо*-декаборатного аниона в комплексе, когда два атома металла координируют *клозо*-декаборатный анион по двум ребрам, апикальному и/или экваториальному. Тем не менее, анализируя строение аниона [B₁₀H₁₁]⁻ (рис. 7б), видно, что дополнительный атом водорода в анионе [B₁₀H₁₁]⁻ находится над гранью ВВВ борного кластера, а не над ребром. Расчеты дипротонированного кластера B₁₀H₁₂, как уже было сказано, также указывают на приблизительно равную по энергии реберную и граневую координацию *клозо*-декаборатного аниона с двумя акцепторами (протонами). Изучение реакций комплексообразования меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом и нейтральными органическими лигандами показало, что расположение металла над треугольной гранью борного остова, а также смешанная реберно-граневая координация борного кластера в комплексах возможна.

Исследование реакции [Cu₂B₁₀H₁₀] с бидентатными лигандами *Віру* и *Phen* в ацетонитриле привело к синтезу комплексов меди(I) общей формулы [Cu₂L₂B₁₀H₁₀] с граневой или смешанной реберно-граневой координацией *клозо*-декаборатного аниона. Строение соответствующих комплексов представлено на рис. 88 (синтез см. Главу II).

В комплексе [Cu₂(*Віру*)₂B₁₀H₁₀] атомы меди координируют *клозо*-декаборатный анион по апикальному ребру В1-В2 и грани при противоположной апикальной вершине, при этом в кристалле сокристаллизуются энантиомеры с координирующими гранями 6-7-10 и 8-9-10

(Рис. 141, а). Расстояния Cu-B составляют 2.156(7), 2.247(7), 2.256(7) Å. Комплекс [Cu₂(Phen)₂V₁₀H₁₀] (Рис. 141, б) центросимметричный, так что два атома меди кристаллографически эквивалентны. Клозо-декаборатный анион в комплексе координируется к атомам меди двумя апикальными гранями: гранью 1-2-3 и противоположной гранью 7-8-10 или 8-9-10. Расстояния Cu-B с каждой гранью ВВВ составляют 2.269(5), 2.119(5) и 2.497(6) Å, соответствующие расстояния Cu ... Н равны 2.27, 1.81 и 2.53 Å.

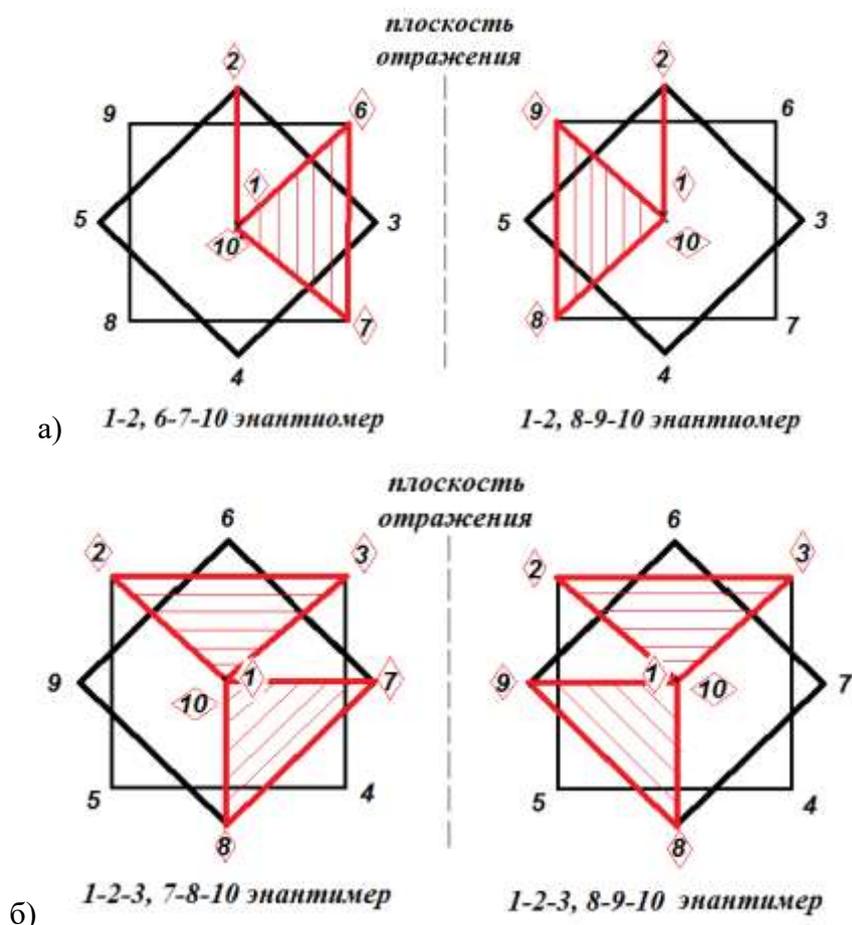


Рис. 141. Схематическое изображение сокристаллизующихся энантиомеров в комплексах [Cu₂L₂V₁₀H₁₀] с реберно-граневой и граневой координацией клозо-декаборатного аниона: а) L = Vipy; б) L = Phen.

Анализируя строение всех описанных в настоящей главе комплексов, видно, что окружение металла-комплексообразователя в рамках реберной или граневой координации остается неизменным. В частности, при реберной координации клозо-декаборатного аниона в комплексах [M₂L_xV₁₀H₁₀] (L = BPA, Ph₃P, 5NPhen; x = 2, 4) атом меди(I) или серебра(I) находится в квази-тетраэдрическом окружении, образованном ребром борного кластера и двумя атомами азота или фосфора молекул органического лиганда (рис. 142).

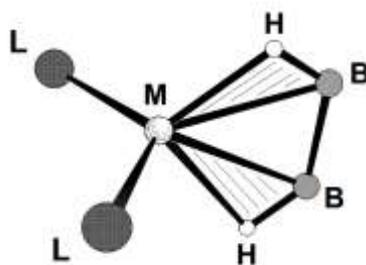


Рис. 142. Окружение металла в комплексах $[M_2L_xB_{10}H_{10}]$ ($L = BPA, Ph_3P, 5NPhen$; $x = 2, 4$); связь (МНВ) заштрихована для наглядности.

При описании связей, возникающих в рассматриваемых комплексах, следует отметить, что в окружение металла-комплексобразователя входит, строго говоря, не ребро борного кластера, а две соответствующие ВН-группы. Координация *клозо*-декаборатного аниона во всех представленных комплексах с реберной координацией реализуется через трехцентровые двухэлектронные (3ц2э) связи (МНВ), в которую вовлечены все три атома, а именно атом бора, атом водорода и атом металла, так что она отличается от мостиковой 3ц2э связи через атом водорода М-Н-В. Угол МНВ описываемой связи (МНВ) составляет около 120 град, тогда как при мостиковой связи М-Н-В этот угол должен быть около 180 град. Образование 3ц2э связи (МНВ) отчетливо идентифицируется с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов с такой связью появляется новая дополнительная полоса валентных колебаний ВН-групп в составе (МНВ) связи $\nu(BH)_{MNB}$ в интервале $2100-2400\text{ см}^{-1}$, наряду с полосой $\nu(BH)$ с максимумом около 2500 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям «свободных», некоординированных ВН-групп. Полоса $\nu(BH)_{MNB}$ наблюдается в спектрах всех описываемых в работе комплексов с внутрисферными декагидро-*клозо*-декаборатным $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и октагидро-эйкозаборатным $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ анионами.

IV.1.4. Изомерия в солях и комплексах с димерным кластером $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

Синтез аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ проводят окислением *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ солями железа(III) или церия(IV) [164-166]. Димерный анион $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ может существовать в виде трех изомеров: $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-}$, $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (см. Главу I, схему 2). Строение анионов $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и их взаимные превращения в растворе ацетонитрила, описанные в [165], представлены на схеме 12.

Анализируя геометрию изомеров, видно, что анионы отличаются взаимным расположением десятивершинных кластеров друг относительно друга. При этом анионы $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (см. схему 2) и $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ являются *геометрическими изомерами*, а анион $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ является связевым изомером, т.к. в отличие от двух других форм, в *изо*-форме присутствует новая трехцентровая связь В-Н-В через мостиковый атом водорода.

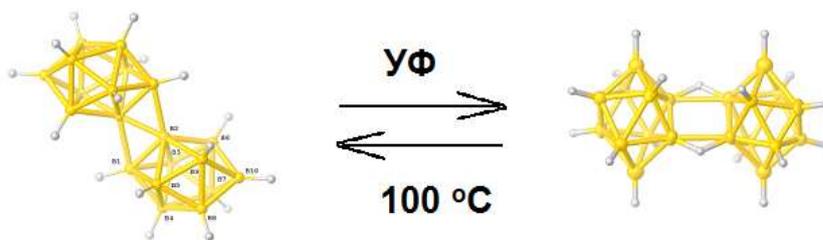


Схема 12. Строение *trans*- и *iso*-изомеров димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и их взаимные превращения в растворе ацетонитрила [165].

При образовании комплексов с $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ возможно получение позиционных изомеров, аналогичных обнаруженным для $[M_2V_{10}H_{10}]$ и обусловленных различным взаимным расположением двух атомов металла вокруг борного кластера. При этом изменяется не только способ координации, но и форма самого аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

При использовании в качестве исходных реагентов солей анионов $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования серебра(I) в присутствии трифенилфосфина были получены соответствующие изомеры $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{20}H_{18}]]$ (рис. 146). В окружение атомов серебра входят по две молекулы трифенилфосфина и ребро борного кластера. Фактически, полученные соединения являются и *связевыми изомерами* (т.к. в *изо*-изомере присутствует связь В-Н-В, которой не было в *транс*-изомере), и *позиционными изомерами*, т.к. в *изо*-изомере координирующее ребро - апикальное, а в *транс*-изомере - ребро, соединяющее два экваториальных пояса десятивершинного кластера в составе димера.

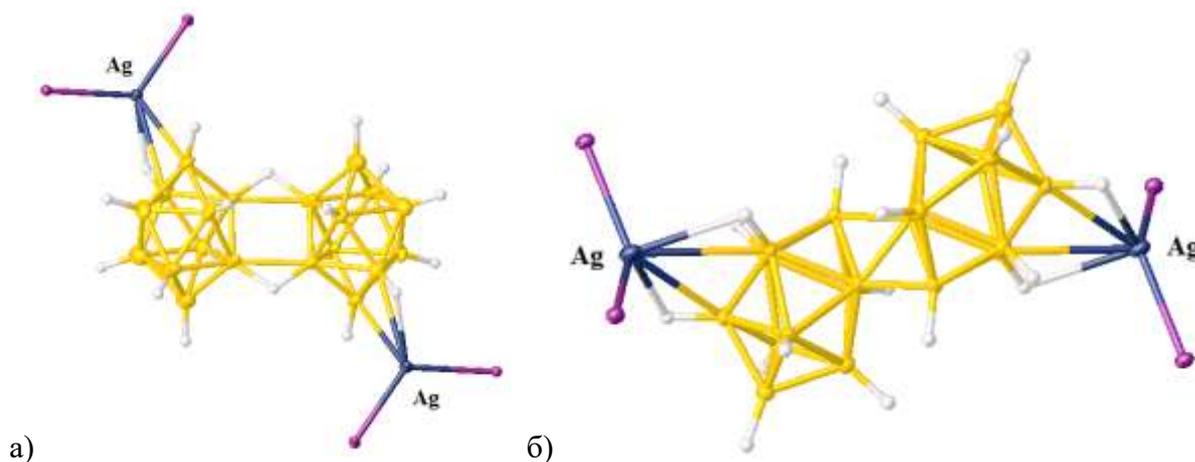


Рис. 146. Строение изомеров $[Ag_2(Ph_3P)_4[iso-B_{20}H_{18}]]$ (**102**) (а) и $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$ (**105**) (б).

Аналогичные изомеры выделены для комплексов серебра, содержащих по три молекулы Ph_3P $[Ag_2(Ph_3P)_6[B_{20}H_{18}]]$ (**101** и **104**) (рис. 147). В комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_6[iso-B_{20}H_{18}]]$ атом серебра координирует борный кластер по экваториальному атому, в комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ - по апикальному. Таким образом, эти два изомера также являются *позиционными* и *связевыми*.

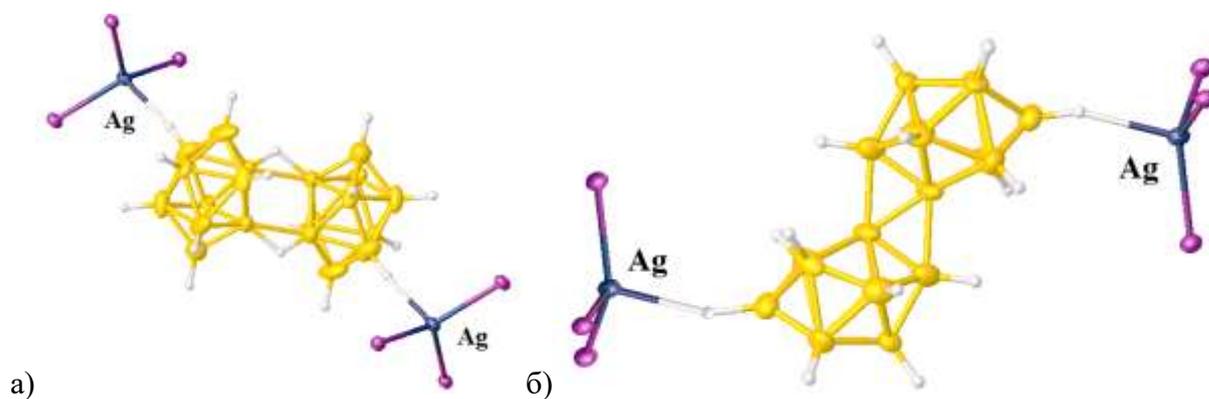
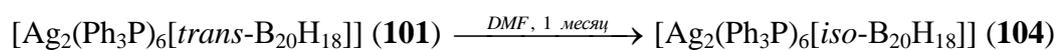


Рис. 147. Строение изомеров $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**104**) (а) и $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**101**) (б).

IV.1.5. Изомерия в комплексах с *клозо*-декаборатным анионом, связанная с разным окружением металла-комплексобразователя

а) связевая изомерия

Длительное упаривание раствора комплекса $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**101**) (синтез описан в главе II, строение см. рис. 104а) в DMF на воздухе привело к образованию изомерной формы $[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]$ и выделению комплекса серебра $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**104**).



Согласно данным РСА (рис. 148а), в кристалле $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**104**) содержится анион $[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, который координируется к атомам серебра экваториальными ВН-группами. Расстояния Ag-В и Ag-Н составляют 3.516 и 2.400 Å соответственно, угол AgНВ равен 173.6°, что близко к развернутому углу. В соединении реализуется связь Ag-Н-В через мостиковый атом водорода.

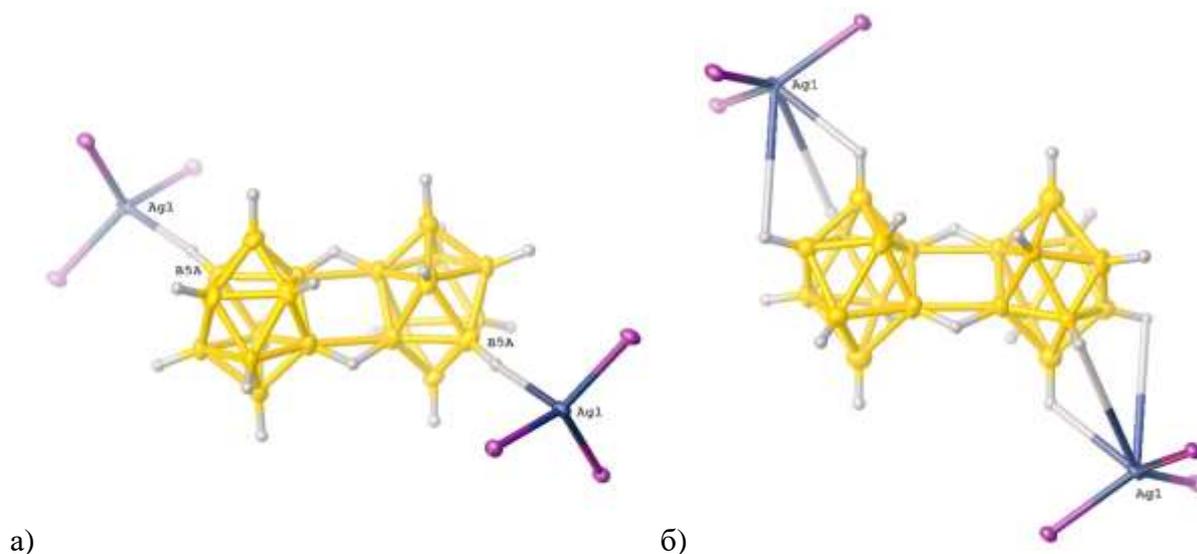


Рис. 148. Связевые изомеры, сокристаллизованные в кристалле $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**104**) (а - основной компонент, б - минорный).

Анализируя строение комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_6[iso-B_{20}H_{18}]]$, обнаружено, что в кристалле комплекса сокристаллизуются два *связевых изомера*. В одном изомере (основной) координация атома серебра к каждому десятивершинному кластеру осуществляется за счет образования мостиковой связи Ag-H-B (угол AgHB 179°), в другом изомере (минорный компонент) атом серебра координирует апикальную грань B1-B4-B5 борного кластера. Строение обоих изомеров представлено на рис. 148.

Почеркнём, что синтез изомера $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в отсутствие УФ-излучения в результате реакции комплексообразования наблюдается впервые. Это можно объяснять тем, что комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ является кинетически наиболее стабильным и выводится из реакционного раствора в течение 24 ч при проведении реакции в ацетонитриле или при высокой концентрации компонентов ($Ag(Ph_3P)_3NO_3 + (Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$), а комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_6[iso-B_{20}H_{18}]]$ является термодинамически стабильным и образуется в реакционном растворе в течение длительного времени (более трех месяцев) при проведении реакции в разбавленном растворе DMF и длительном нахождении компонентов в растворе.

б) конформационная изомерия

Полученные в работе комплексы $[Cu_2(Phen)_4(\mu-CO_3)][B_{10}H_{10}]$ (синтез Главу III, строение см. рис. 110) отличаются координацией карбонатной группы по отношению к двум атомам меди в катионном комплексе меди(II): в соединениях реализуется *анти, анти*- или *анти, син*-координация карбонатной группы. Строение катионной части комплексов схематично представлено на рис. 149. Различие в конфигурации карбонатной группы приводит к различию в расстоянии металл-металл, что сказывается на магнитных свойствах комплексов (подробнее см. Главу V).

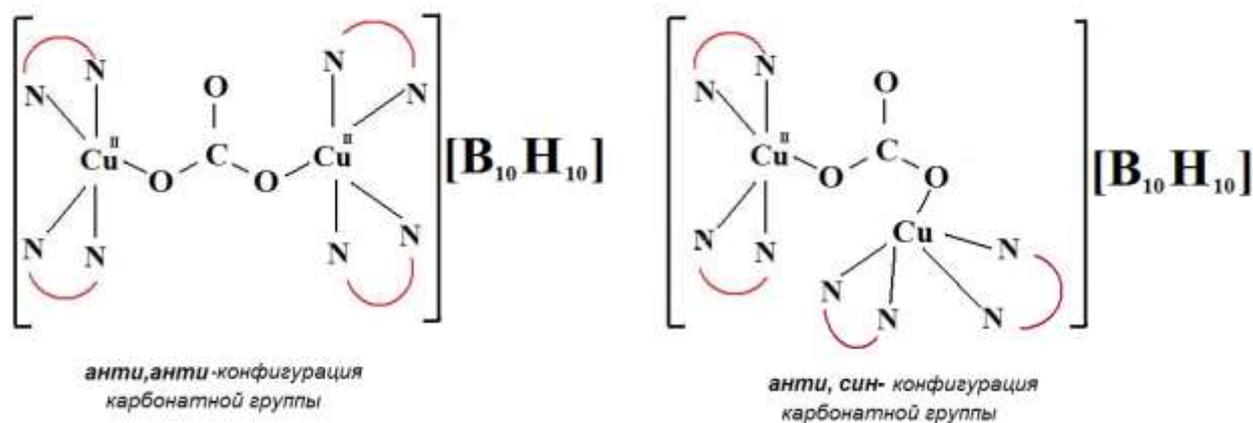


Рис. 149. Схематическое строение комплексов $[Cu_2(Phen)_4(\mu-CO_3)][B_{10}H_{10}]$ с *анти, анти*- (а) и *анти, син*- (б) координацией мостиковой CO_3 -группы.

в) геометрические изомеры

При изучении строения комплекса никеля с пиридиновым производным бензимидазола $[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (синтез см. Главу II, строение представлено на рис. 81) обнаружено, что в катионном комплексе $[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11})_3]^{2+}$ сокристаллизуются два геометрических изомера. Комплексы, в которых разупорядоченные молекулы органического лиганда занимают основные позиции, имеют **меридиональную конфигурацию**. В этих комплексах длины связей Ni-N с имидазольными атомами азота (N-Im) (2.010(4) – 2.076(3) Å) короче, чем с пиридиновыми (N-Pyr) (2.132(4) – 2.179(5) Å). Молекулы $\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11}$ 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. 150).

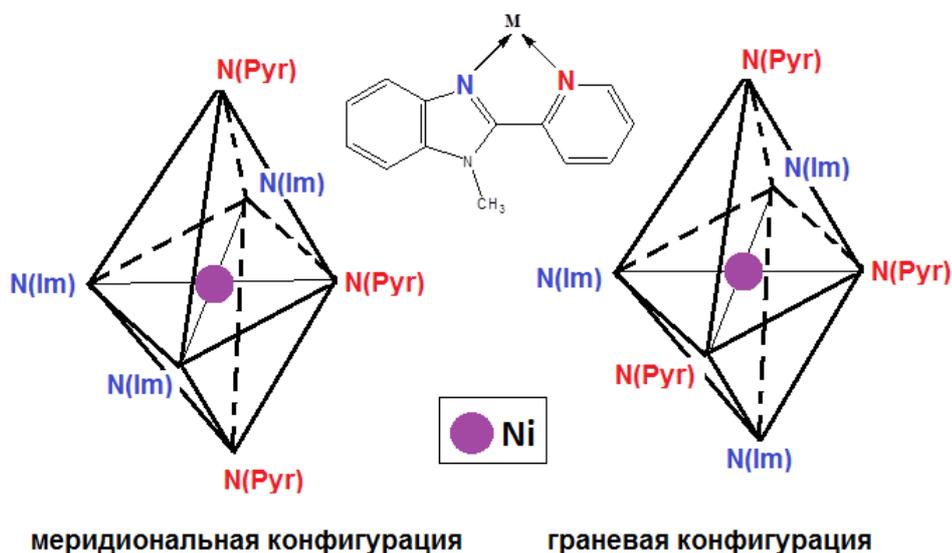


Рис. 150. Схематическое строение меридионального и граневого изомеров катиона $[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11})_3]^{2+}$, сокристаллизованных в $[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 1.797\text{CH}_3\text{CN}$.

Таким образом, в данном разделе описаны примеры нескольких видов изомерии, возникающих в солях и комплексных соединениях *κ*-декаборатного аниона и его производных. Описаны примеры специфической позиционной изомерии, которая возникает в силу геометрических особенностей *κ*-декаборатного аниона. Этот вид изомерии возникает в смешаннолигандных комплексах металлов Cu(I) и Ag(I) с мостиковым *κ*-декаборатным анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ или димерным анионом $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и терминальными органическими лигандами и связан с различным расположением атомов металла вокруг объемного борного остова. Кроме того, в работе описаны связевые изомеры, обнаруженные в комплексах серебра с трифенилфосфином и димерным кластером бора $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, а также геометрические и конформационные изомеры, обнаруженные в комплексах металлов с

внешнесферным *клозо*-декаборатным анионом. Строение представленных в работе соединений описано методом РСА, что позволяет однозначно говорить об изомерии, т.к. определение изомеров косвенными методами не всегда возможно.

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

Понятие “вторичные связи” впервые было введено Алкоком [210] для координационных неорганических соединений. Позднее многие исследователи, возвращаясь к проблеме вторичных взаимодействий, пытались проанализировать природу возникновения этого явления и уточнить его название. И все же, независимо от предлагаемых авторами терминов, было понятно, что речь идет об одном и том же явлении.

Термином “вторичные (специфические) связи” принято описывать укороченные контакты в пределах расстояний между длинами ковалентных/ионных связей и ван-дер-вальсовыми радиусами. При этом предполагается, что такие взаимодействия реализуются между атомами с заполненными валентными электронными оболочками. Существование направленности вторичных взаимодействий позволило предположить, что важную роль в них играет, помимо электростатической составляющей, и некоторый перенос электронной плотности. Согласно современному взгляду соединения с вторичными взаимодействиями рассматриваются как донорно-акцепторные или как соединения с трехцентровыми четырехэлектронными связями. Вторичные межмолекулярные взаимодействия играют важную структурообразующую роль и интенсивно исследуются как в супрамолекулярной химии, так и в инженерии кристаллов.

Кластерные анионы бора в силу особенности их строения, несомненно, обладают большими возможностями для образования наравне с основными координационными связями вторичных взаимодействий, тем самым расширяя представления о природе этих видов связи. Необычность полиэдрических анионов заключается в том, что они являются электронодефицитными структурами, в то время как классические лиганды имеют в своем составе атомы, способные к донированию электронной пары для образования связи с центральным атомом. Наличие делокализованной σ -электронной плотности отличает этот класс ацидолигандов от лигандов, содержащих π -электронные системы (бензол, циклопентадиенил и др.). В солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора

образование специфических взаимодействий может быть продиктовано свойствами как металла-комплексообразователя, так и лиганда.

Одним из наиболее распространенных видов вторичных взаимодействий является **водородная связь**, характеризующаяся укороченным расстоянием между электроотрицательным атомом (N, O, F или Cl) и атомом водорода, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. В настоящее время в рамках теории МО водородную связь принято рассматривать как частный случай ковалентной с делокализацией электронной плотности и образованием трёхцентровых четырёхэлектронных связей ($-H\cdots[F-H\cdots F]-$). Энергия водородной связи (порядка 4–8 ккал/моль) значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (порядка 10–100 ккал/моль). Считается, что относительно слабые и неустойчивые водородные связи могут возникать и разрушаться в результате тепловых флуктуаций. Однако их энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, то есть объединять их в димеры или полимеры, существенно изменяя их физические свойства.

Другим видом вторичных взаимодействий является **стэкинг**, образование которого в обсуждаемых соединениях с делокализованной электронной плотностью весьма вероятно. Это π - π взаимодействия между ароматическими компонентами соединений, возникающие благодаря межмолекулярному перекрыванию p -орбиталей в π -сопряженных системах с делокализованными электронами. Точная природа таких взаимодействий (электростатическая или неэлектростатическая) пока является предметом дискуссии.

Основным критерием при выявлении невалентных взаимодействий в кристаллах являются эмпирические параметры – ван-дер-ваальсовы (ВДВ) радиусы атомов, с суммой которых, как уже было сказано выше, сравнивают экспериментально обнаруженные расстояния между атомами соседних молекул. В общем случае энергию притяжения, определяемую ВДВ взаимодействиями, составляют три слагаемых:

- энергия **ориентационного** взаимодействия, возникающая при наличии у молекул заряда или постоянного дипольного момента ($E = -2D^2/(3kTr^6)$, где D – дипольный момент молекулы, r – расстояние между молекулами, T – абсолютная температура. При низких температурах, когда достигается наиболее полная взаимная ориентация молекул, энергия притяжения диполей равна $E = -2D^2/r^3$);

- энергия **индукционного** взаимодействия, когда постоянный диполь молекулы создает индуцированный диполь в соседней молекуле и притягивает его ($E = -2D^2\alpha/r^6$, где α – поляризуемость. Взаимодействие преобладает при повышенных температурах);

- энергия **дисперсионного** взаимодействия ($E = -3\alpha^2I/4r^6$, где I – потенциал ионизации атома или молекулы). Это наиболее универсальный тип взаимодействия между

неполярными молекулами, который объясняют квантовомеханическими флуктуациями электронной плотности. Мгновенное распределение заряда одного атома или молекулы, характеризующее мгновенным дипольным моментом, индуцирует мгновенный дипольный момент в другом атоме или молекуле. При сближении атомов или молекул ориентация микродиполей перестаёт быть независимой и сопровождается их притяжением.

Проявление ВДВ взаимодействий заметно на расстояниях порядка 1–10 Å. Порядок величины их энергии составляет 0.1–1 ккал/моль. Существенно Ван-ден-ваальсовы взаимодействия существенно более слабые и близкодействующие по сравнению с кулоновскими взаимодействиями ($\sim 1/r^2$), имеющими место в ионных кристаллах.

Из вышеизложенного определения ВДВ взаимодействий очевидно, что однозначного выбора системы ВДВ радиусов не существует. Поэтому выбор метода, позволяющего выделять из всей совокупности межатомных контактов, найденных методом РСА, те, которые обусловлены вторичными взаимодействиями притяжения, является весьма актуальной проблемой.

IV.2.1 Специфические взаимодействия В-Н...Н-Х (Х = С, N, O)

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ в солях и комплексах имеют тенденцию образовывать специфические, или вторичные, взаимодействия между ВН-группами борного кластера и Н-Х группами (Х = С, N, O) молекул растворителей, органических лигандов или органических катионов. Образование специфических взаимодействий с участием ВН-групп борного кластера может быть идентифицировано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах соединений, в которых методом РСА обнаруживаются специфические взаимодействия с участием ВН-групп, в области валентных колебаний ВН-связей наблюдается расщепление полосы валентных колебаний $\nu(\text{ВН})$ на несколько компонент, что свидетельствовало о нарушении исходного состояния ВН-связей в борном кластере в соединениях с вторичными взаимодействиями по сравнению с солями щелочных металлов.

Впервые предметно взаимодействия такого рода были изучены на примере солей *клозо*-декаборатного аниона $(\text{ВіруН})_2[\text{В}_{10}\text{Н}_{10}]$ и $(\text{ВіруН}_2)[\text{В}_{10}\text{Н}_{10}]$, в которых авторами [24] было установлено наличие контактов (N)Н...Н(В). Позднее в [25] было установлено, что на карте разностной электронной плотности кристалла $(\text{ВіруН}_2)[\text{В}_{10}\text{Н}_{10}]$, пик в области контакта (N)Н...Н(В) (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 $[\text{В}_{10}\text{Н}_{10}]^{2-}$ на катион $(\text{ВіруН}_2)^{2+}$ осуществляется в результате взаимодействия между

атомами В и N, и короткие контакты Н...Н обусловлены этим взаимодействием. В ИК-спектре этих соединений наблюдается сильное расщепление полосы $\nu(\text{ВН})$, однако авторы не описывают ИК-спектры соединений с учётом полученных данных по электронной плотности соединений.

В диссертации Малининой Е.А [174] описаны специфические взаимодействия В-Н...Н-Н, возникающие в простых солях $\text{Cat}_2[\text{В}_{10}\text{Н}_{10}]$ с алкиламмониевыми катионами и полимерных анионных комплексах меди(I) и серебра(I) $\text{Cat}[\text{M}[\text{В}_n\text{H}_n]]$, где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; Cat - алкиламмониевый катион. Кроме того, аналогичные взаимодействия В-Н...Cat предполагались для комплексов $\text{Cat}[\text{M}[\text{В}_n\text{H}_n]]$, где в качестве катиона выступает щелочной металл (Cs или K).

Специфические взаимодействия В-Н...Н-Х обнаружены в большинстве структур, синтезированных в настоящей работе и охарактеризованных методом РСА. Получение и исследование нами целого ряда комплексов с *клого*-декаборатным анионом и его производными, описанными в главе I и II, позволило более детально подойти к исследованию взаимодействий, возникающих в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора.

Информативность ИК спектроскопии в области валентных колебаний связей бор-водород $\nu(\text{ВН})$ (в интервале $2500\text{-}2200\text{ см}^{-1}$) позволяет предварительно идентифицировать соли и комплексы кластерных анионов бора, в наибольшей степени подверженные дальним взаимодействиям, возникающим между NH-, CH-, OH-связями катионов или органических лигандов и ВН-связями аниона $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Данные ИК-спектров некоторых солей и комплексов металлов с кластерными анионами бора приведены в табл. 2.

Согласно данным, представленным в табл. 2 для солей и комплексов, видно, что кластерные анионы бора склонны участвовать во вторичных В-Н...Н-Х взаимодействиях с молекулами органических лигандов, органических катионов или растворителей. Совокупность данных РСА и ИК-спектроскопии позволяют однозначно судить о возникновении специфических связей в соединениях с кластерными анионами бора с участием ВН-групп борного кластера.

В ИК-спектрах простых солей $\text{Cs}_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]$, $\text{K}_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]$, в которых не наблюдается возникновение специфических взаимодействий, в области валентных колебаний В-Н наблюдается два максимума (при 2520 и 2480 см^{-1}), которые соответствуют колебаниям апикальной и экваториальной ВН-групп *клого*-декаборатного аниона. Если положение полос поглощения апикальных/экваториальных групп в спектре соединения не меняется, можно говорить о том, что кластерный анион бора не принимает участие в образовании специфических взаимодействий. При возникновении специфических взаимодействий

положение полосы $\nu(\text{BH})$ остаётся примерно в той же области (не сдвигается в сторону более низких частот, как это обнаружено при образовании координационных связей МНВ, в спектрах которых полоса $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$ появляется в области 2300 см^{-1}), однако наблюдается её расщепление на несколько компонент.

Таблица 2. Волновые числа максимумов полос поглощения $\nu(\text{BH})$ в ИК-спектрах некоторых солей и комплексов металлов с анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, строение которых определено методом РСА

Соединение	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{XH})$ (X = C, O, N)	наименьшее расстояние Н-Н в В-Н...Н-Х, Å
$\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2525 (ап.), 2475 (экв.)	—	—
$\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2520 (ап.), 2480 (экв.)	—	—
$(\text{BipyH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [24, 25]	2514, 2464, 2448	3221, 3145	1.86
$(\text{BipyH}_2)[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [24, 25]	2544, 2533, 2494, 2469, 2436, 2410, 2396	3227, 3198, 3139, 3123	1.92
$[\text{Ni}(\text{DAB})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2472	$\nu(\text{NH})$ 3275, 3216 $\nu(\text{OH})$ 3506	2.04(3)
$[\text{Ni}(\text{BPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2438	$\nu(\text{NH})$ 3250, 3165 $\nu(\text{OH})$ 3574, 3471	2.01(4)
$[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2475, 2431	—	1.93 (артефакт)
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 1.5\text{DMF} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	2513, 2499, 2458, 2445	—	2.22
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF} \cdot 0.32\text{H}_2\text{O}$	2511, 2500, 2456, 2441	—	2.24
$(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_{1.5}$	2475	3117	2.28 (ВН..СН, Phen); 2.28 (ВН...NH, Et ₃ NH ⁺)
$[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2533, 2521, 2504, 2431	$\nu(\text{CO})$ 1640	2.30
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2530, 2463, 2427	$\nu(\text{SO})$ 1015	2.22(3)
$[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 1.797\text{CH}_3\text{CN}$	2450	$\nu(\text{C}=\text{N})$ 1616 иминной группы $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1585 бензимидазоль- ного кольца	2.28
$[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2433, 2548, 2536, 2531, 2520, 2505	$\nu(\text{S}=\text{O})$ 1000, 950	2.27
$[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2459, 2423, 2525	$\nu(\text{CO})$ 1645	2.17, 2.21
$[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	2468, 2437	$\nu(\text{CH})$ 3052	2.19

Отметим, что определение наличия специфических взаимодействий может быть затруднено в связи с тем, что полоса поглощения $\nu(\text{ВН})$ является огибающей. Так, в комплексе никеля(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{11})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 1.797\text{CH}_3\text{CN}$ с производным бензимидазола (строение см. рис. 81) кратчайшие расстояния В-Н...Н-С составляют 2.23 Å, можно считать, что в соединении присутствуют специфические взаимодействия В-Н...Н-С, однако в ИК спектре наблюдается широкая огибающая с максимумом 2450 см^{-1} , которая не позволяет определить дополнительные максимумы полосы поглощения $\nu(\text{ВН})$. Тем не менее, т.к. полоса уширена, это позволяет предполагать наличие специфических взаимодействий в этом соединении по данным ИК-спектроскопии.

Другим примером являются комплексы $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (их строение представлено на рис. 82). В ИК-спектрах этих комплексов (рис. 151) полоса валентных колебаний $\nu(\text{ВН})$ сильно расщеплена для обоих соединений. В структуре $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ контакты Н...Н с участием апикальных групп составляют 2.30, 2.48, 2.52 и 2.60 Å, самые короткие контакты экваториальных групп – 2.44, 2.53, 2.54 и 2.57 Å. В структуре $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ кратчайшие контакты Н...Н, образуемые четырьмя экваториальными группами В-Н с метильными группами молекул DMSO, составляют 2.22(3), 2.38(3), 2.40(3) и 2.62(3) Å. В спектрах этих комплексов обе полосы ($\nu(\text{ВН})_{\text{ап}}$ и $\nu(\text{ВН})_{\text{экв}}$) расщеплены, в $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ – полоса $\nu(\text{ВН})_{\text{апик}}$, в $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ – $\nu(\text{ВН})_{\text{экв}}$, что указывает на участие апикальных и экваториальных ВН-групп в специфических взаимодействиях с СН-группами молекул лиганда, соответственно. Отмеченное расщепление полос валентных колебаний $\nu(\text{ВН})_{\text{ап}}$ и $\nu(\text{ВН})_{\text{экв}}$ в спектрах соответствуют обнаруженным в структурах кратчайшим расстояниям $\text{H}^{\delta^-} \dots \text{H}^{\delta^+}$ (с апикальным атомом 2.30 Å в $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, с экваториальным – 2.22 Å в $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$). Аналогичное сильное расщепление полос $\nu(\text{ВН})_{\text{ап}}$ и $\nu(\text{ВН})_{\text{экв}}$ наблюдается в комплексах $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

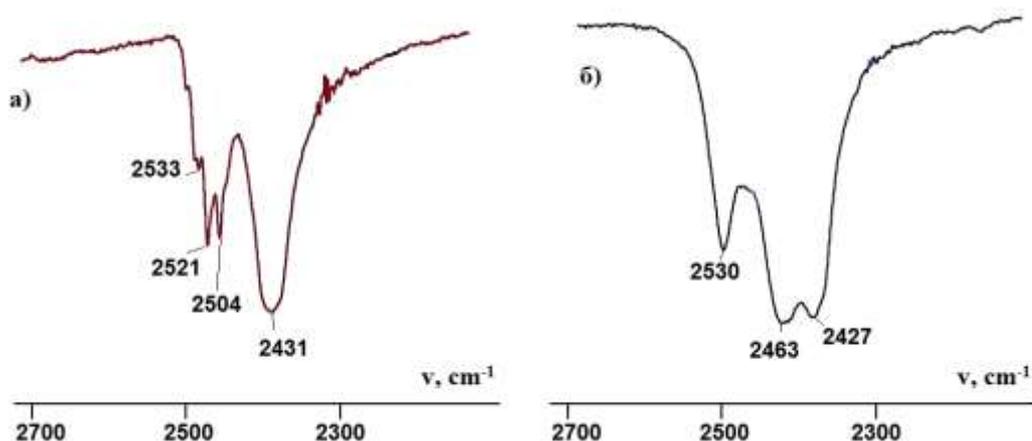


Рис. 151. ИК-спектры $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а) и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (б) в области валентных колебаний ВН-связей.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии служит хорошим инструментом для определения наличия специфических взаимодействий В-Н...Н-Х в соединениях с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом.

IV.2.2 Специфические взаимодействия В-Н...Х

IV.2.2.1 Специфические взаимодействия с атомом металла

В-Н...М

Специфические взаимодействия между *клозо*-декаборатным анионом и металлом можно предполагать в соединении $[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, согласно данным РСА (рис. 152). Расстояния $\text{Cu}\dots\text{H}$ составляют 2.85(19) Å. Благодаря этим взаимодействиям катионная часть комплекса $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ связана с *клозо*-декаборатным анионом в бесконечные цепи. Тем не менее, в ИК-спектре соединения не наблюдается изменений в области ВН-связей, которые можно было бы отнести к специфическим взаимодействиям. В ИК-спектре соединения присутствует одна полоса валентных колебаний В-Н с двумя максимумами $\nu(\text{ВН})_{\text{ан}}$ 2433 см^{-1} и $\nu(\text{ВН})_{\text{эkv}}$ 2502 см^{-1} . Это можно объяснить большим расстоянием $\text{Cu}\dots\text{H}$, что не приводит к изменению в ИК-спектре соединения по сравнению со спектром некоординированного *клозо*-декаборатного аниона.

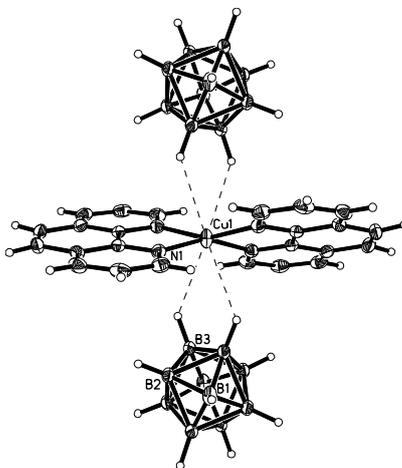


Рис. 152. Специфические взаимодействия в комплексе $[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

Соединение выводится с количественным выходом из реакционного раствора, содержащего CuSO_4 , *трехкратный* избыток Phen и *клозо*-декаборатный анион из систем ДМФА/ H_2O , ДМСО/ H_2O , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$. Данная реакция демонстрирует, что способность кластерного аниона бора образовывать комплекс $[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ со специфическими взаимодействиями В-Н...Cu оказывает влияние на состав и строение образующихся продуктов.

IV.2.2.2 Специфические взаимодействия с атомом азота В-Н...N

В качестве примера специфических взаимодействий ВН-группы с атомом азота Phen можно привести соединение $[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}]$ (**83**), которое было получено при взаимодействии соли *клозо*-декаборатного аниона с хлоридом кобальта (синтез см. Главу III, строение - рис. 122). В соединении наблюдаются межмолекулярные специфические взаимодействия между ВН-группой и атомом азота молекулы Phen, выступающей в качестве заместителя, которые образуют бесконечные цепи, расстояние $\text{H}\dots\text{N} = 2.60 \text{ \AA}$, угол $\text{ВНН} = 177^\circ$. Проекция $[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}]$ вдоль оси *c* представлена на рис. 153.

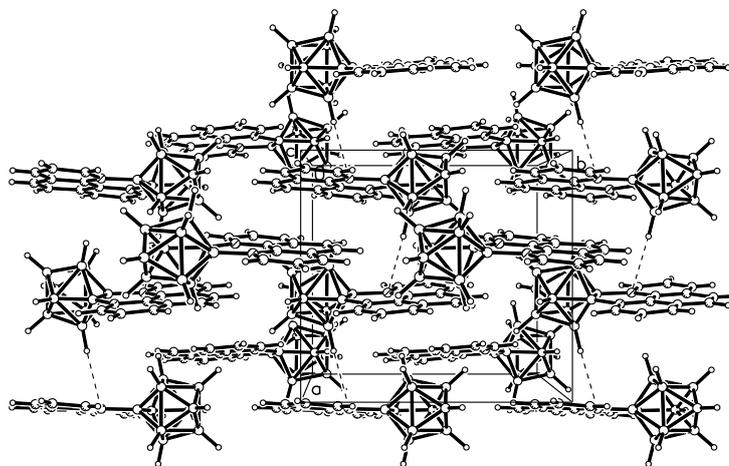


Рис. 153. Проекция $[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}]$ вдоль оси *c*. Связи В-Н...N показаны пунктиром.

IV.2.3 Специфические взаимодействия В-Н...π

Использование органических лигандов, имеющих в своем составе гетероциклические ароматические кольца, предоставляет возможность образования специфических взаимодействий с участием π -систем. В ряде структур мы наблюдаем образование π - π стекингвого взаимодействия между ароматическими кольцами (например, π - π взаимодействия между молекулами Віру в структуре $[\text{Cu}_2(\text{Віру})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$), однако данная глава посвящена участию ВН-групп в специфических взаимодействиях, поэтому другие виды взаимодействий здесь не обсуждаются.

В соединении $[\text{Au}(\text{Віру})\text{Cl}_2]_2[\text{trans-В}_{20}\text{H}_{18}]$ (**111**) (рис. 154а) впервые были обнаружены специфические взаимодействия ВН-группы с плоскостью ароматического кольца, расстояния от атома водорода ВН-группы борного кластера до плоскости Віру составляет 2.661 и 3.141 \AA . Специфические взаимодействия между ВН-группой и плоскостью кольца связывают катионы и анионы в бесконечные зигзагообразные цепи (рис. 154б).

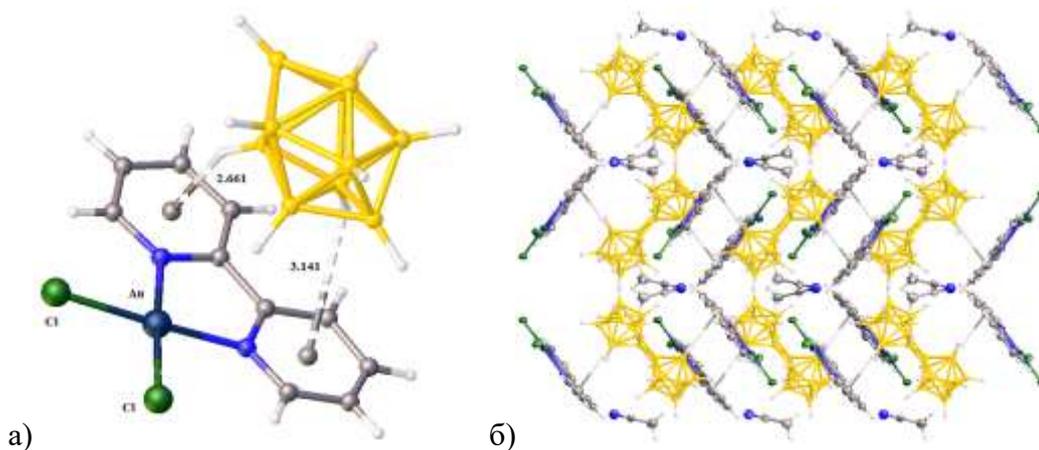


Рис. 154. Специфические взаимодействия В-Н...π в структуре $[\text{Au}(\text{Vipy})\text{Cl}_2]_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (а) и проекция $[010]$ (б) (в проекции показаны связи В-Н...π 2.661 Å).

IV.2.4 Специфические взаимодействия В-Cl...X в соединениях с декахлоро-κлозо-декаборатным анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$

Переходя к пергалогенированному κлозо-декаборатному аниону, хотелось бы отметить, что на момент начала исследований его реакционной способности в литературе не было ни одной структуры соединения, содержащего анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, строение которой определено методом РСА. Некоторые соли и комплексы, содержащие этот анион, были охарактеризованы элементарным анализом, ИК-спектроскопией. При этом метод ИК-спектроскопии не позволяет обнаружить наличие специфических взаимодействий с участием группы В-Cl, т.к. во всех соединениях положение полос, соответствующих валентным колебаниям апикальных и экваториальных В-Cl групп, остается практически неизменным.

Склонность борных кластеров участвовать в специфических взаимодействиях не исключает возможности образования дальних контактов и для полностью хлорированного производного, хотя используемые методы (ИК- УФ-, ^{11}B ЯМР-спектроскопия, РСА) не позволяют однозначно выявить наличие вторичных связей в соединениях с $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$.

Для обнаружения специфических взаимодействий в декахлоро-κлозо-декаборатном анионе мы впервые использовали метод ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии. Благодаря высокой чувствительности спектральных параметров ЯКР к особенностям электронного распределения, геометрическому строению и стереохимии соединений ЯКР известен как эффективный метод исследования кристаллохимии соединений [211]. Спектроскопия ЯКР оперирует рядом структурно чувствительных параметров (частотный сдвиг, мультиплетность, расщепление, ширина полосы, температурная зависимость резонансных

частот) и дает информацию о строении соединений еще до использования прямых структурных методов. В спектрах ЯКР существует однозначное соответствие между числом линий в спектре и числом неэквивалентных позиций, занятых резонансным атомом в решетке. Диапазон расщеплений мультиплета при этом зависит от природы их возникновения. Так, нарушение химической эквивалентности атомов с первоначально идентичной электронной структурой, вызванное, например, изменением характера химической связи при полимеризации мономерных групп, ведет к значительному (до 40–50%) расщеплению из-за различия в электронном строении атомов, ставших химически неэквивалентными (например, мостиковыми и концевыми). Для химически эквивалентных атомов в кристаллографически неэквивалентных позициях расщепления в спектрах обусловлены эффектами кристаллического поля, которые включают вклады в градиент электростатического поля (ГЭП) невалентных взаимодействий. Такие расщепления редко превышают 5%.

Прежде чем анализировать вклад вторичных взаимодействий в величину ГЭП на ядре ^{35}Cl , следует обратиться к результатам ЯКР-исследований солей гексахлорометаллатов(IV) ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Te}$) с одновалентными катионами ($\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{MeNH}_3^+, \text{Me}_3\text{NH}^+, \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Et}_2\text{NH}_2^+, \text{Et}_3\text{NH}^+$) [212-214]. Спектры всех этих соединений с кубической структурой синглетные, что указывает на правильную октаэдрическую конфигурацию анионов и кристаллографическую эквивалентность всех атомов хлора. Было показано, что влияние внешних зарядов на величину ГЭП на атоме хлора осуществляется в них благодаря изменению поляризации внутренних электронных оболочек этого атома (антиэкранирование Штернхаймера) под действием внешних зарядов. Величина анти-экранирования зависит от расстояний анион–катион и анион–анион между соседними октаэдрами. С увеличением размера иона межкатионные расстояния $\text{NaI}–\text{NaI}$ возрастают, отталкивание между ними ослабевает, и фактор антиэкранирования Штернхаймера γ_∞ , определяющий вклад внешних зарядов в ГЭП на атоме галогена q_{ext} , уменьшается. Результаты расчётов в рамках модели точечных зарядов [215] при этом показали, что вклады внешних зарядов в ГЭП на ядре галогена q_{ext} , обусловленные прямыми электростатическими эффектами q_{dir} , существенно меньше, чем вклады от непрямых эффектов q_{indir} , вызванных поляризацией внутренних электронных оболочек атома галогена внешними ионами. Прямые электростатические эффекты, таким образом, усиливаются благодаря антиэкранированию Штернхаймера:

$$V \sim q_{\text{ext}} + q_{\text{int}}; \quad q_{\text{ext}} = q_{\text{dir}} + q_{\text{indir}} = q_{\text{dir}} + q_{\text{dir}}(1 - \gamma_\infty)$$

Очевидно, что в соединениях с катионами и/или анионами больших размеров вклады в ГЭП от внешних зарядов должны быть существенно меньше, чем в соединениях с малыми размерами составляющих ионов.

Как выяснилось в настоящем исследовании, большие размеры аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ обусловили практически одинаковый частотный диапазон для солей всех катионов. Т.е., частоты ЯКР галогенов в обсуждаемых кластерах определяются, главным образом, электронным распределением в кластере и слабо зависят от природы катиона. Существенно заметить, что тщательный поиск сигналов ЯКР ^{35}Cl при комнатной температуре результатов не дал. И лишь охлаждение образцов до 19 К позволило наблюдать спектры всех обсуждаемых соединений. Первые результаты исследований методом ЯКР ^{35}Cl солей, содержащих дианионы декахлоро-клого-декаборатов показали, что метод ЯКР позволяет выделять из всей совокупности найденных методом РСА межатомных контактов те, которые обусловлены вторичными взаимодействиями притяжения, т.е. те, для которых существует химическое связывание между атомами-партнерами. Благодаря высокой чувствительности спектральных параметров и особенностям электронного распределения с помощью ЯКР выявляются тонкие изменения в химических связях, сопровождающие образование слабой координационной связи между атомами.

Известно, что форма аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ представляет собой квадратную Архимедову антипризму (рис. 155). Гипотетический спектр ЯКР ^{35}Cl «свободного» борного кластера должен представлять собой дублет с соотношением интенсивностей 1 : 4. Естественно, что участие атомов хлора во вторичных взаимодействиях приведет к их неэквивалентности и, соответственно, к расщеплению компонент дублета.

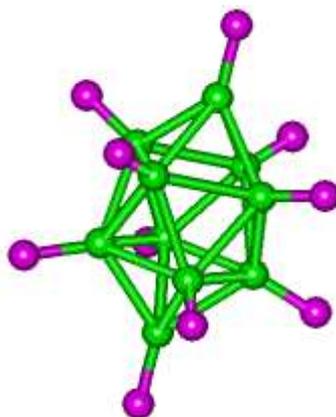


Рис. 155. Строение аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

Хотелось бы подчеркнуть, что методом ^{35}Cl ЯКР совместно с РСА нами были изучены более 10 соединений, содержащих анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ (соли и комплексы) и

оказалось, что ни одно из соединений не имеет спектр изолированного борного кластера. Анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует многочисленные специфические взаимодействия с молекулами растворителя или органическими лигандами, входящими в состав соединений, что указывает на его чрезвычайную склонность к специфическим взаимодействиям и разрушает сложившееся представление об этом анионе как исключительно противоионе, не вступающем в какие-либо взаимодействия.

Согласно полученным данным рентгеноструктурного анализа соединение $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$ (**97**) кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $R\bar{3}cn$, $a = 14.280(19)$, $b = 11.8855(16)$, $c = 13.3806(18)$ Å, $Z = 4$). Взаимное расположение атомов, некоторые длины валентных связей и укороченные контакты вместе с их отличием от величин ван-дер-ваальсовых радиусов (Length–vdW) приведены на рис. 156а,б и в табл. 3 и 4, соответственно.

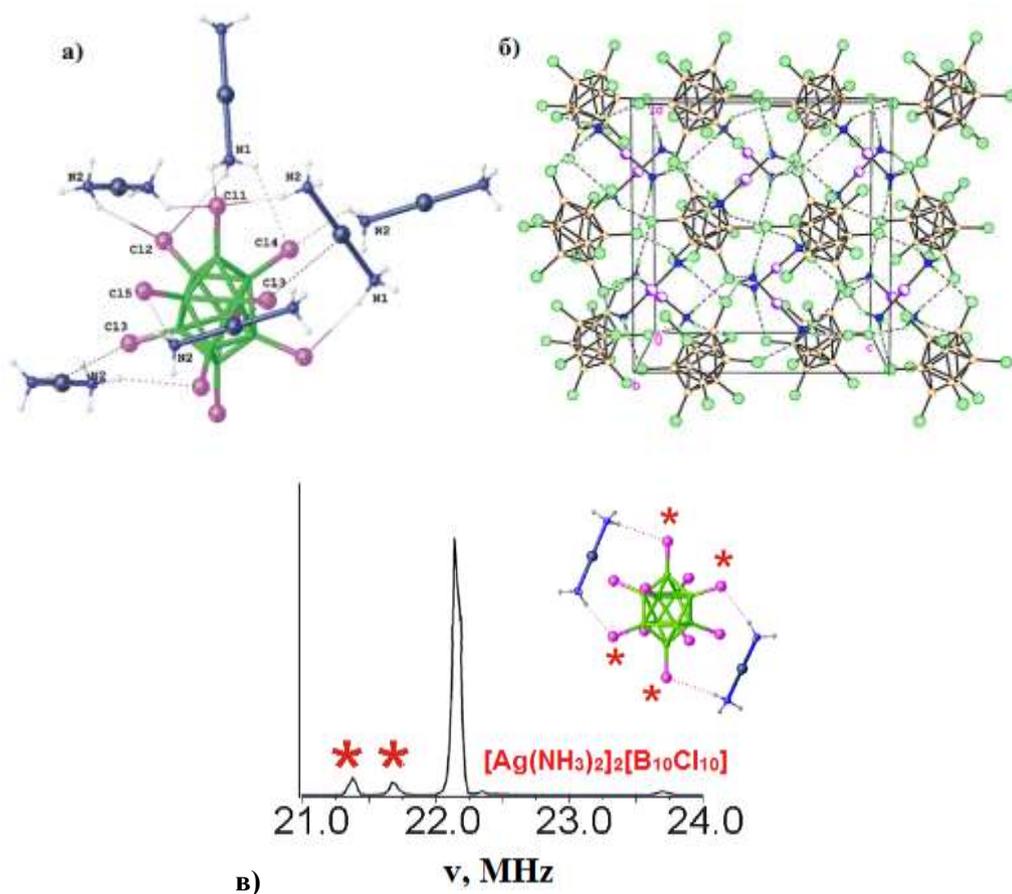


Рис. 156. Комплекс $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$: а) окружение борного кластера; б) фрагмент кристаллической упаковки; в) ^{35}Cl ЯКР спектр при 19К.

Как видно из табл. 4, в структуре имеются две позиции атомов хлора, соотношение заселенностей которых предполагает наличие в спектре ЯКР ^{35}Cl слабо расщепленного дублета с соотношением интенсивностей компонент 1:4. Однако, в спектре ЯКР ^{35}Cl были

обнаружены 3 сигнала (рис. 156в), которые получают объяснение, если учесть, что два атома хлора (Cl1 и Cl3, см. выделенные жирным шрифтом контакты в табл. 4) вовлечены во вторичные взаимодействия с атомами водорода молекул NH₃ (водородные связи B–Cl[⋯]H). При этом рентгеновские исследования выявляют существование укороченных контактов B–Cl[⋯]H и B–Cl[⋯]Ag для всех без исключения атомов хлора (см. табл. 5).

Не исключено, что укороченные контакты, которые не находят отражения в спектрах ЯКР, лежат в пределах неточности определения величин ван-дер-ваальсовых радиусов в системе, использованной при оценке межатомных расстояний. Что касается соотношения интенсивностей спектральных линий, то, помимо различия во временах релаксации, причиной отклонения записанных сигналов (рис. 156в) от соотношения интенсивностей 1:1:3, следующего из структурных данных, могут оказаться различия в величинах вероятностей соответствующих переходов, которые, в свою очередь зависят от величин параметров асимметрии ГЭП η [216]. Технические ограничения использованной в данном эксперименте аппаратуры, к сожалению, не позволили нам провести измерения величин η .

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния d (Å) в [Ag(NH₃)₂]₂[B₁₀Cl₁₀].

	Атом 1	Атом 2	d , Å
1	Ag1	N1	2.128(3)
2	Ag1	N2	2.139(3)
3	Cl1	B1	1.790(3)
4	Cl2	B4	1.804(3)
5	Cl3	B2	1.801(3)
6	Cl4	B5	1.802(3)
7	Cl5	B3	1.795(3)

Таблица 5. Контакты (Å) в [Ag(NH₃)₂]₂[B₁₀Cl₁₀], укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (vdW).

	Атом 1	Атом 2	d , Å	vdW
1	Ag1	Cl2	3.388	-0.082
2	Ag1	Cl5	3.398	-0.072
3	H1B	Cl3	2.611	-0.339
4	H2C	Cl1	2.717	-0.233
5	Ag1	Cl1	3.414	-0.056
6	Ag1	Cl4	3.464	-0.006
7	H1C	Cl1	2.819	-0.131
8	H2B	Cl3	2.687	-0.264
9	H1A	Cl1	2.786	-0.164
10	H1A	Cl3	2.919	-0.031
11	H1C	Cl2	2.947	-0.003
12	H2A	Cl4	2.832	-0.118

Изучение данных РСА комплекса серебра(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (рис. 156а,б) показывает, что для каждого атома хлора можно предполагать наличие специфических взаимодействий $\text{N}\cdots\text{Cl}$ ($< 2.95 \text{ \AA}$) и $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ ($< 3.5 \text{ \AA}$). Тем не менее, в ^{35}Cl ЯКР спектре соединения (рис. 156в) присутствуют всего три сигнала, что указывает на малое число специфических взаимодействий, вносящих вклад в градиент атома хлора.

Появление в спектре низкоинтенсивных сигналов может быть объяснено участием апикальных и экваториальных атомов хлора Cl11 (2.786, 2.819, 2.717 \AA) и Cl12 (2.611, 2.687 \AA) в $\text{N}\cdots\text{Cl}$ взаимодействиях. Участие атома Cl13 во взаимодействии с Ag (3.257, 3.398 \AA) вносит меньший вклад в градиент атома хлора, поэтому, по всей видимости, попадает в широкую линию в спектре с максимумом при 22.2 МГц.

Были изучены ЯКР-спектры простых солей декахлоро-клезо-декаборатного аниона с катионами калия и цезия. При перекристаллизации $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ из воды и DMF выделены сольваты $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**117** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (рис. 157а) и $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**117** $\cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (рис. 157в). В $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по данным РСА можно предполагать большое число контактов атомов хлора с атомом калия и молекулами воды. Однако расчет ЯКР спектра (рис. 157б) показывает, что только атомы водорода вносят вклад в градиент атома хлора, так что в соединении можно предполагать наличие $\text{Cl}\cdots\text{H}$ (наименьшее расстояние 2.277 \AA) и $\text{Cl}\cdots\text{O}$ (наименьшее расстояние 3.062 \AA) взаимодействий. Полные таблицы расстояний приведены в экспериментальной части.

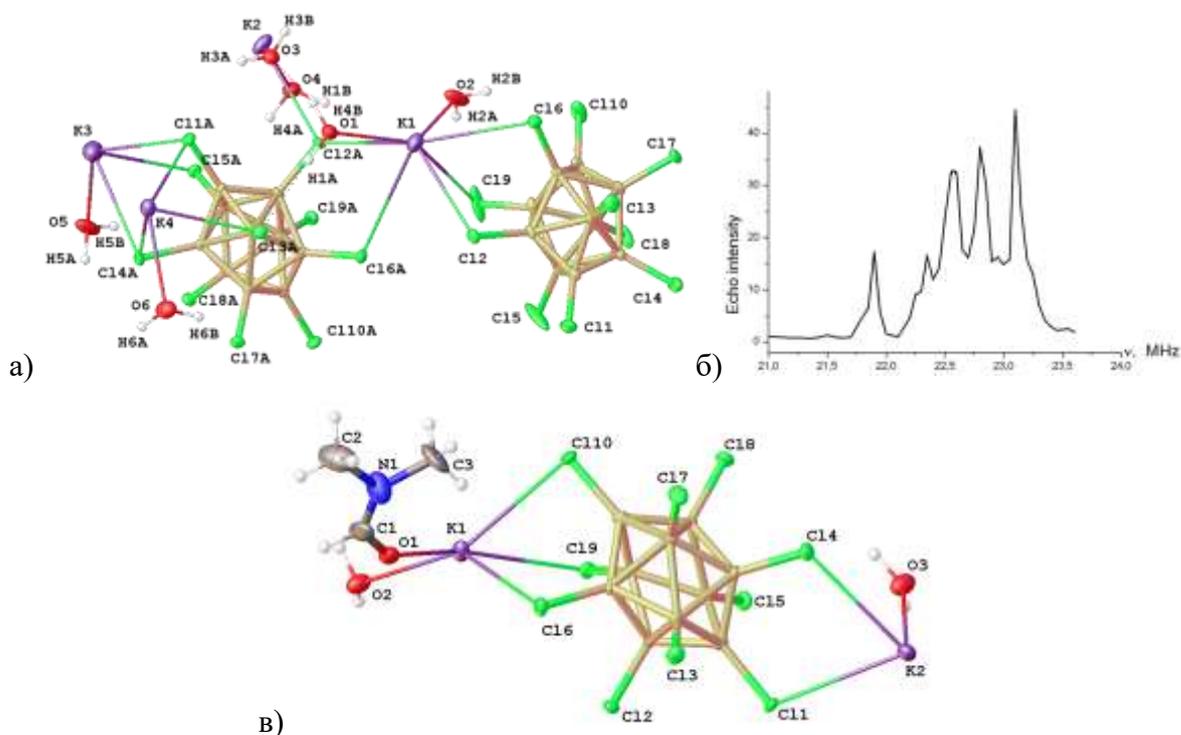


Рис. 157. Фрагмент структуры (а) и ^{35}Cl ЯКР спектр (б) сольвата $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; в) фрагмент структуры $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Цезиевая соль $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**118**) получена из водного раствора в виде двух сольватов, отличающихся числом молекул воды: $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**118** · 2H₂O) содержит один кластерный анион в элементарной ячейке, структура и ЯКР-спектр этого соединения приведены на рис. 158.

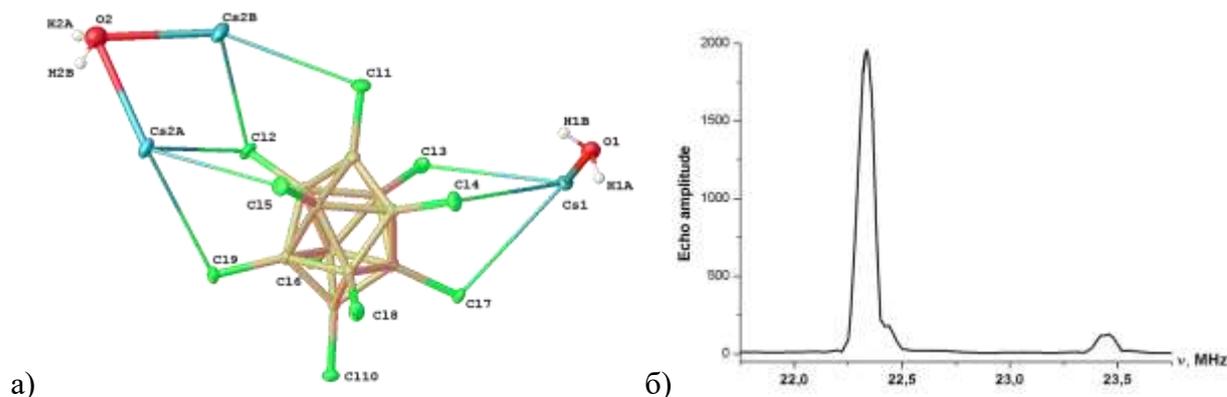


Рис. 158. Структура (а) и ^{35}Cl ЯКР (б) соли $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Из представленных данных видно, что спектр этого соединения оказывается наиболее приближен к теоретическому спектру индивидуального декахлоро-клого-декаборатного аниона. Среди расстояний, которые предоставляет РСА, можно выделить всего три, в которых расстояния между атомами меньше, чем ван-дер-ваальсовы: расстояния О-Н...Сl (2.863, 2.536 и 2.570 Å). Вклад атомов цезия в градиент атома хлора незначителен ввиду очень высоких координационных чисел (от 9 до 11).

Интересно отметить, что элементарная ячейка соединения содержит атомы цезия, разупорядоченные по двум позициям примерно с равной заселенностью. Между тем, ЯКР спектр показывает, что структура упорядочена. Вероятно, это связано с разной температурой эксперимента: РСА снимался при 120 К, а ЯКР спектр - при 19 К. РСА при такой же низкой температуре мог бы снять этот вопрос, однако в настоящее время такой эксперимент технически невозможен.

Строение другого сольвата, $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, более сложное (рис. 159). В ячейке содержится 4 независимых *клого*-декаборатных аниона. В структуре наблюдается большое число специфических взаимодействий В-Сl...Н (наименьшее расстояние 2.518 Å), согласно полученным данным, можно предполагать наличие специфических В-Сl...Н взаимодействий с участием атомов хлора Сl6, Сl5А, Сl3В, Сl4В, Сl4С и Сl8С (полные таблицы расстояний приведены в экспериментальной части). Вклад атомов цезия в градиент хлора незначителен ввиду высоких координационных чисел атомов цезия.

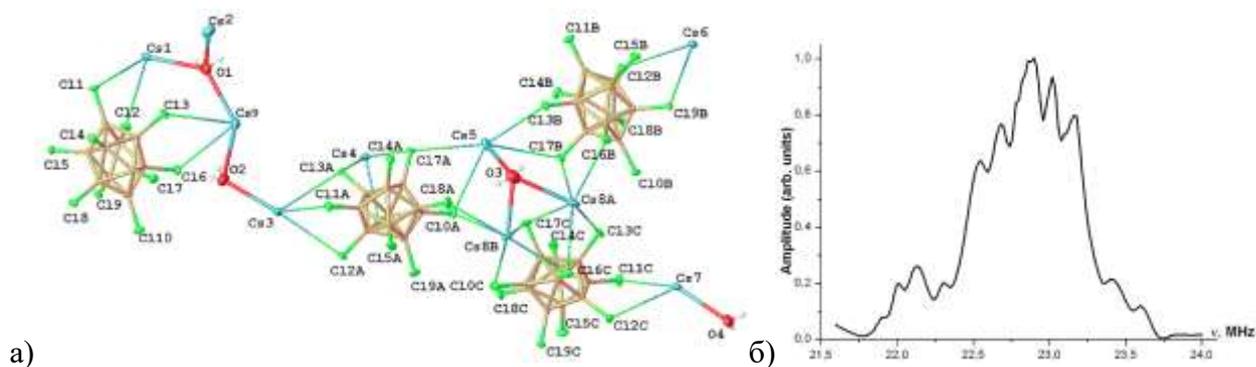


Рис. 159. Строение (а) и ^{35}Cl ЯКР (б, при 19К) соли $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Изучены ^{35}Cl ЯКР спектры и РСА солей декахлоро-клозо-декаборатного аниона с органическими катионами. Состав соли $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (116) позволяет ожидать присутствия в структуре π - π взаимодействий между ароматическими компонентами соединения (стэкинг). Соединение кристаллизуется в виде ассоциата $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Симметрия решетки – триклинная P-1, $a = 10.7655(4)$, $b = 13.5998(6)$, $c = 21.8168(10)$ Å, $\alpha = 82.2180(10)$, $\beta = 79.4040(10)$, $\gamma = 76.2730(10)^\circ$, $Z = 2$.

Ранее при изучении комплексов диалкил/дифенилдиiodостаннатов с различными лигандами обнаружено, что величина параметра асимметрии ГЭП η на атомах иода для комплексов с фенильными заместителями служит чувствительным критерием существования π - π взаимодействий, поскольку значительно превышает величину η в комплексе с тем же лигандом, но не содержащим циклических фрагментов (табл. 6) [217].

Строение ассоциата $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ изображено на рис. 160а,б, в табл. 6 и 7 приведены величины межатомных расстояний В–Сl и контакты, укороченные по сравнению с суммой ВДВ радиусов. Естественно предположить, что, помимо водородных связей, обнаруженных методом РСА, в соединении существуют и π - π взаимодействия между ароматическими системами кластера и фенильных циклов.

Судя по характеру спектра ЯКР ^{35}Cl , в соединении существуют, по крайней мере, 4 связи В–Сl \cdots Н и один укороченный контакт В–Сl \cdots С, который следует отнести к структурному проявлению стэкинга, хотя измерение параметра асимметрии ГЭП на этом атоме атоме хлора могло бы дать более однозначный вывод о существовании в соединении π - π взаимодействий. Однако вид спектра ЯКР ^{35}Cl , который наблюдается для этого ассоциата (рис. 159в), свидетельствует о технической неосуществимости такого эксперимента. Данные РСА при этом выявляют укороченные контакты В–Сl \cdots Н еще для трех атомов Сl (табл. 7). Мультиплетность спектра находится в хорошем соответствии с числом атомов Сl, вовлеченных во вторичные взаимодействия, которые выделены жирным шрифтом в табл. 7.

Таблица 6. Некоторые межатомные расстояния (Å) в $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]\text{CH}_3\text{CN}$.

	Атом 1	Атом 2	d , Å
1	C11	B1	1.785(1)
2	C12	B2	1.799(1)
3	C13	B3	1.798(1)
4	C14	B4	1.800(1)
5	C15	B5	1.798(1)
6	C16	B6	1.802(1)
7	C17	B7	1.802(1)
8	C18	B8	1.806(1)
9	C19	B9	1.797(1)
10	C110	B10	1.778(1)

Таблица 7. Контакты (Å), укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Жирным шрифтом отмечены атомы Cl, вовлеченные, согласно данным ЯКР ^{35}Cl , во вторичные взаимодействия.

	Атом 1	Атом 1	d , Å	νdW
1	H23	C15	2.946	-0.004
2	H24	C12	2.829	-0.121
3	H3	C13	2.887	-0.063
4	H10	C16	2.879	-0.071
5	H9	C16	2.794	-0.156
6	H39	C15	2.735	-0.215
7	C30	C19	3.351	-0.099
8	H35	C18	2.914	-0.036
9	C11	H4SA	2.864	-0.086
10	C11	H2SA	2.738	-0.212
11	C14	H6SB	2.883	-0.067
12	C18	H6SC	2.874	-0.076

Согласно данным PCA, в структуре $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**116** · 3CH₃CN) можно выделить большое число контактов Cl...C и Cl...N, короче чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов. Тем не менее, в ^{35}Cl ЯКР спектре соединения можно выделить пять сигналов, что соответствует сильным специфическим взаимодействиям с участием атомов хлора. Таким образом, в ^{35}Cl ЯКР спектре отражаются контакты Cl...C, наименьшее расстояние составляет 3.351 Å (рис. 160).

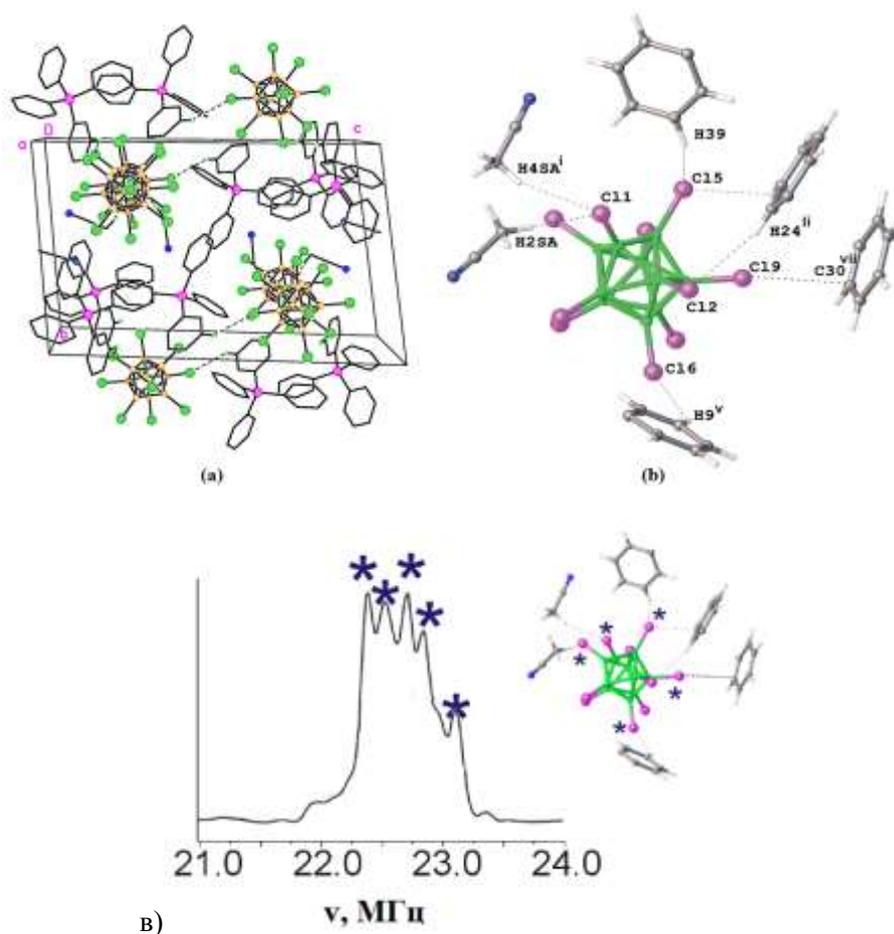


Рис. 160. $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$: а) фрагмент, б) окружение борного кластера. Показаны контакты, которые отражаются в ^{35}Cl ЯКР спектре; в) ^{35}Cl ЯКР спектр.

Состав соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**115**), структура которой не изучена методом РСА, позволяет предполагать существование в ней вторичных взаимодействий. Охлаждение образца до 19 К позволило наблюдать сильно расщепленный спектр ЯКР ^{35}Cl (рис. 161а), вид которого подтверждает такое предположение.

Мультиплетность спектра превышает 10, что указывает на существование в кристаллической решетке соединения нескольких кристаллографически неэквивалентных кластеров и не менее 12 атомов Cl, вовлеченных во вторичные взаимодействия. Нам удалось наблюдать спектр соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при 77 К, который продемонстрировал полное отсутствие частотного сдвига при нагревании образца от 19 до 77 К (рис. 161б). Единственным различием между спектрами явилось некоторое уширение резонансных линий при нагревании. Вопрос о связи температурной зависимости спектров с особенностями динамики решетки представляется довольно сложным, если принять во внимание то большое количество вторичных связей, на которые указывают спектры ЯКР. Так что объяснение этой особенности спектров требует постановки специальных исследований, включая релаксационные.

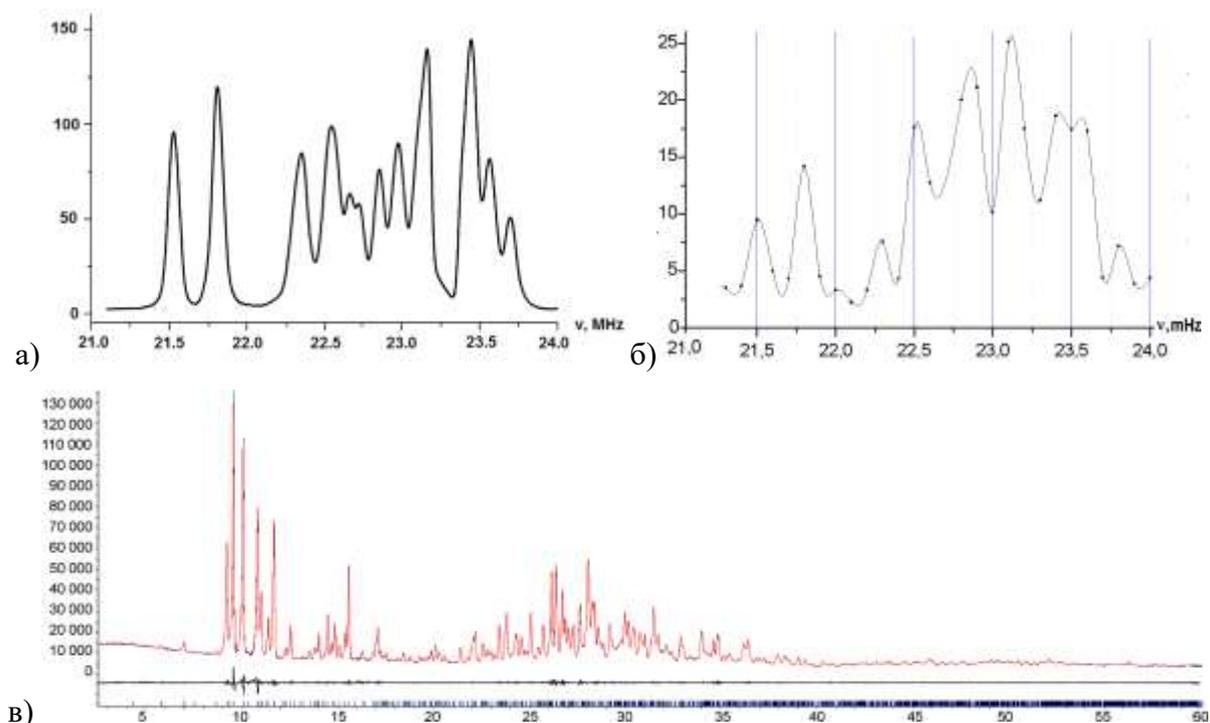


Рис. 161. ^{35}Cl ЯКР спектр соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при 19 К (а) и 77 К (б); рентгенограмма соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (в).

Для того, чтобы подтвердить присутствие неэквивалентных анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в ячейке $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и оценить состав образца был проведен РФА анализ (рис. 161в). Согласно полученным данным, ячейка соединения имеет следующие параметры: $a = 26.3857 \text{ \AA}$, $b = 10.3570 \text{ \AA}$, $c = 30.3518 \text{ \AA}$, $\beta = 123.43^\circ$, $V = 6406.5 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P2_1/c$ ($R_{\text{Bragg}} = 0.068$, $R_{\text{wp}} = 2.50$). Полученные данные показывают не только чистоту полученного образца, но и присутствие четырех кристаллографически неэквивалентных катионов и двух кристаллографически независимых пергалогенированных *клозо*-декаборатных аниона. Действительно, $Z = 4$ для этой пространственной группы и приблизительный объем 20 \AA^3 на неводородные атомы и 2 \AA^3 на каждый атом водорода дают объем ячейки около 6000 \AA^3 для соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при $Z' = 2$ и 400 \AA^3 дополнительного объема, который может быть приписан разупорядоченным алкильным группам органических катионов. Действительно, не только $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ взаимодействия, но и $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ связи могут существовать в этом соединении, что и приводит к сильному расщеплению ^{35}Cl ЯКР спектра. К сожалению, сложность структуры не позволяет определить строение соли по полученным данным.

Результаты исследований солей *клозо*-декалордекаборатов типа $\text{R}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, где R – одновалентные катионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $(\text{Ph}_4\text{P})^+$, $(\text{Et}_3\text{NH})^+$, Cs^+ , K^+ с помощью метода ^{35}Cl ЯКР показали, что все исследованные соединения проявляют сильную тенденцию ко вторичным взаимодействиям. При этом их сравнительная способность к образованию

вторичных контактов убывает в ряду $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] \sim Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot H_2O < K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O < (Ph_4P)_2[B_{10}Cl_{10}] < [Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot CH_3CN \sim Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2H_2O$. Отличительной особенностью соединений является чрезвычайно слабое влияние катионов на частотный диапазон, в котором наблюдаются их спектры ЯКР ^{35}Cl . Причина заключается в больших размерах ионов, обуславливающих малые вклады в ГЭП от внешних зарядов, в результате чего частоты ЯКР галогенов в составе кластеров определяются, главным образом, внутрианионным электронным распределением и слабо зависят от природы катиона. Природа катиона определяет лишь характер расщеплений, связанный с большей или меньшей склонностью кластера к образованию вторичных связей.

Другой особенностью соединений является слабая зависимость частот ЯКР ^{35}Cl от температуры. Вопрос о связи температурной зависимости спектров данных соединений с особенностями динамики решетки является весьма сложным, учитывая их тенденцию к образованию большого числа вторичных контактов, и требует постановки специальных исследований, включая релаксационные.

Спектроскопия ЯКР является весьма полезным дополнением к структурным исследованиям, так как позволяет из всего набора измеренных межатомных расстояний выделить те, которые обусловлены вторичными взаимодействиями притяжения, т.е. те, которые отвечают химическому связыванию между атомами. Благодаря высокой чувствительности к особенностям электронного распределения спектральные параметры ЯКР способны выявить тонкие изменения в химических связях, происходящие при образовании слабой координации лиганда к атому-партнеру.

Структурная чувствительность спектральных параметров ЯКР, таких как мультиплетность, характер расщеплений и ширина резонансной линии позволяют получать информацию об особенностях строения соединений до использования прямых структурных методов.

Таким образом, представленные данные демонстрируют, что кластерные анионы бора имеют тенденцию образовывать специфические взаимодействия в солях и комплексах с органическими молекулами (лигандами, растворителями), органическими катионами или атомами металла. Можно выделить несколько видов взаимодействий, в которых участвуют незамещенные борные кластеры: В-Н...Н-Х (Х = С, N, O), В-Н...N, В-Н...М (М = Cu^{II}), В-Н...л. Участие незамещенных борных кластеров в специфических взаимодействиях зачастую может быть легко идентифицировано по данным ИК-спектроскопии.

Полностью хлорированный анион сохраняет способность образовывать специфические взаимодействия В-Сl...Х и В-Сl...Н-Х с ОН, СН и NH группами растворителей, лигандов (NH₃) или органических катионов (Ph₄P⁺, Et₃NH⁺). Участие атомов хлора в специфических взаимодействиях однозначно идентифицируется по данным ³⁵Сl ЯКР-спектроскопии, этот метод впервые использован на подобных объектах. Более того, согласно данным ЯКР-спектров полученных соединений, на данный момент не было получено ни одного соединения, в котором присутствовал бы полностью экранированный декахлоро-клого-декаборатный анион, не вступающий в специфические взаимодействия с окружающими его молекулами. С этой точки зрения можно сделать вывод, что вопреки устоявшемуся мнению о неспособности аниона [В₁₀Сl₁₀]²⁻ образовывать какие-либо вторичные связи в соединениях оказалось, что наоборот, склонность этого аниона образовывать специфические взаимодействия сильнее, чем аниона [В₁₀Н₁₀]²⁻.

Специфические взаимодействия оказывают огромное влияние на строение и состав образующихся соединений. Сравнения строение и состав соединений с анионами [В₁₀Н₁₀]²⁻, [В₂₀Н₁₈]²⁻ и [В₁₀Сl₁₀]²⁻ можно сделать вывод, что именно специфические взаимодействия не позволяют синтезировать соединения с этими анионами, не содержащие ассоциированные молекулы растворителей. Число комплексных соединений или солей, которые не содержат в структуре молекулы растворителей, небольшое, и в них обычно присутствуют специфические взаимодействия с органическими лигандами или катионами. Кроме того, неожиданно высокая растворимость солей и комплексов с анионом [В₁₀Сl₁₀]²⁻ в отличие от аналогичных соединений с [В₁₀Н₁₀]²⁻ также может быть объяснена окружением борного кластера в растворе молекулами растворителей, что препятствует быстрому выпадению соединений в виде кристаллов, в отличие от незамещенных борных кластеров.

V. Возможные области применения полученных соединений

Начиная с 1960-х годов определены основные области применения кластерных соединений бора. В первую очередь это были направления, 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]. Также было предложено использовать высокую нейтронопоглощающую способность соединений бора (за счет того, что сечение захвата нейтронов изотопа бора-10 составляет 3600 барн) 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].

Настоящая диссертация посвящена в первую очередь синтезу координационных соединений металлов, определению реакционной способности кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования. Тем не менее, проведенные исследования показали возможные пути использования полученных соединений.

V.1. Молекулярные магнетики

В настоящей работе определены магнитные свойства и изучены спектры ЭПР некоторых синтезированных комплексов меди(II) с целью получения новых моделей молекулярных магнетиков.

Для комплекса $[(Cu_4B_{10}H_{10}O_4)(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2]$ (синтез которого описан в главе III, строение представлено на рис. 109) были проведены исследования ЭПР и магнитной восприимчивости. Методом РСА установлено, что кристаллы комплекса построены из тетраядерных комплексных катионов $[Cu_4(B_{10}H_{10}O_4)(\mu-OH)_4]^{4+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекул диметилсульфоксида. Катион имеет центросимметричное двухпалубное строение Z-типа (рис. 162a) и построен из комплексов $[Cu(B_{10}H_{10}O_2)]^{2+}$, связанных между собой мостиковыми OH-группами.

При комнатной температуре спектр ЭПР (рис. 162б) поликристаллического соединения $[(\text{Cu}_4(\text{Vipy})_4(\mu\text{-OH})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2(\text{DMSO})_2)]$ (**33**) полностью описывается спиновым гамильтонианом с трехосной анизотропией g – тензора: $H = g_z\beta H_z S_z + g_x\beta H_x S_x + g_y\beta H_y S_y$ (β – магнетон Бора, $S = 1/2$, $g_z = 2.203$, $g_x = 2.077$, $g_y = 2.041$), магнитный момент почти не меняется в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота ($\mu_{\text{эф}} = 1.74$ и $\mu_{\text{эф}} = 1.75$ мВ соответственно). На основании этого был сделан вывод, что взаимодействие между атомами меди как внутри димерного фрагмента, так и между ними мало.

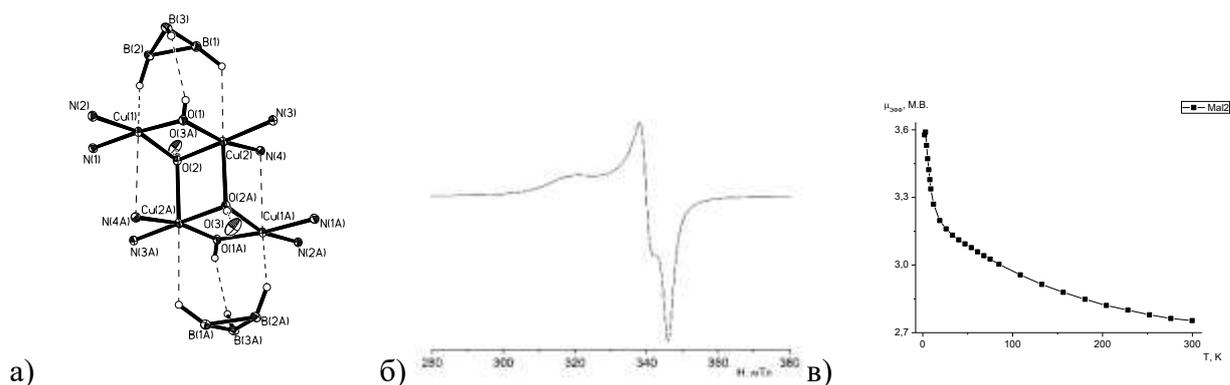


Рис. 162. Комплекс $[(\text{Cu}_4\text{Vipy}_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMSO})_2)]$: а) строение катионной части; б) ЭПР спектр при комнатной температуре; в) температурная зависимость магнитной восприимчивости для.

Величину и знак обменного интеграла связывают с величиной угла $\text{Cu}(1)\text{O}\text{Cu}(2)$ в димерном фрагменте тетрамеров, которая находится в пределах $95.6\text{-}96.9^\circ$. Усредненное значение этого угла равно 96.6° , и в идеально плоском комплексе такая геометрия координационного узла привела бы к значительному ферромагнитному взаимодействию между атомами меди(II) внутри димеров. Однако взаимодействие атомов меди димерного фрагмента с мостиковыми атомами кислорода OH-групп соседнего фрагмента и молекулами DMSO в комплексе $[(\text{Cu}_4(\text{Vipy})_4(\mu\text{-OH})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2(\text{DMSO})_2)]$, а также образование многоцентровых связей с анионами $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ деформируют плоскости $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{O}(2)\text{Cu}(2)$ и приводят к образованию линии перегиба O(1)-O(2) с углом перегиба 13.5° . Понижение температуры ниже 50 К приводит к резкому увеличению величины магнитного момента.

На рис. 162в представлена кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости, полученная при изменении DC-намагниченности в магнитном поле напряженностью $H = 5000$ Э. Следует отметить, что для тетрамера кубанового типа

$[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{OH})_2]_2(\text{PF}_6)_2$ [218], угол перегиба OCuO/OCuO в котором равен 16.5° , наблюдается та же картина: в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота ферромагнитные взаимодействия между атомами меди отсутствуют, а проявляются только ниже 50К.

Проведены исследования магнитной восприимчивости комплексов меди(II) $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2.5\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF}$, которые отличаются координацией карбонатной группы в катионном комплексе (соединения **34** и **35**). Строение катионной части соединений представлено на рис. 110 (см. Главу III) и схематично представлено на рис. 163.

Основными структурными элементами кристаллов являются димерные комплексные катионы $[(\text{Phen})_2\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ и анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. В обеих структурах ион CO_3^{2-} служит мостиком между двумя комплексами $\text{Cu}(\text{Phen})_2$, координируясь к атомам $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(1\text{A})$ монодентатно атомами $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$. Основное различие в способе координации CO_3 -групп заключается в расположении связей $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ и $\text{Cu}(1\text{A})\text{-O}(2)$ относительно концевой связи $\text{C}(25)\text{-O}(3)$: *анти-анти* в сольвате с DMF и *анти-син* в сольвате с DMSO (рис. 163а и 163б соответственно).

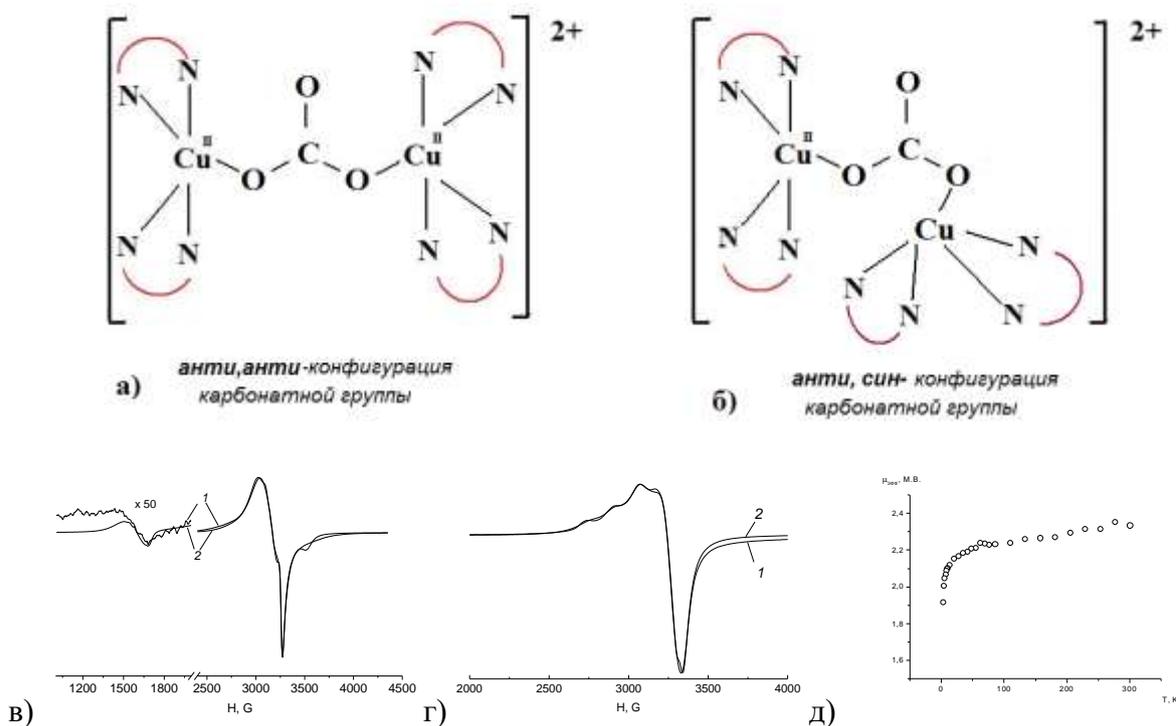


Рис. 163. Схематическое изображение комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с *анти,син* (**35**, а) и *анти,анти* (**34**, б) конфигурацией CO_3 -группы; экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР для **34** (v) и **35** (g); д) температурная зависимость магнитного момента комплекса **35**.

Для обоих комплексов исследовано электронное строение и магнитные свойства при $T = 295$ К. Данные ЭПР (рис. 163в,г) свидетельствуют о возникновении магнитных взаимодействий при сближении атомов меди в димерном фрагменте $[(\text{Phen})_2\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ за счет *анти-син* координации CO_3 -группы в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2.5\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 4.441 Å) и их исчезновения при удалении атомов меди в результате *анти-анти* координации CO_3 -группы в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF}$ (расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 5.288 Å).

По данным ЭПР, атомы меди(II) в комплексе с *анти,анти* конфигурацией CO_3 -группы проявляют себя как индивидуальные «мономерные» комплексы, не связанные какими-либо обменными взаимодействиями. Спектр ЭПР соединения $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 4\text{DMF}$ с *анти,син* конфигурацией существенно отличается от спектра комплекса с *анти,анти* конфигурацией и имеет признаки, присущие спектрам обменно-связанных димеров, включая «запрещенный» переход в «половинном» магнитном поле.

На рис. 163д приведена зависимость магнитного момента комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 4\text{DMF}$ от температуры. Магнитный момент, рассчитанный на один атом меди, при понижении температуры от 300 до 2 К снижается от 1.65 до 1.36 МБ. Такое изменение магнитного момента свидетельствует о слабом магнитном взаимодействии атомов меди в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 4\text{DMF}$ с *анти,анти* конфигурацией.

Исследована магнитная восприимчивость ряда комплексов никеля(II) и кобальта(II) с органическими лигандами, синтез и строение которых описаны в главе II (рис. 164).

Октаэдрические комплексы никеля(II) имеют магнитные моменты в интервале от 2.83 (чисто спиновое значение) до 3.4 μ_B , тогда как в случае правильного тетраэдрического комплекса с одинаковыми лигандами теория предсказывает величину магнитного момента от 3.5 до 4.2 μ_B . Из полученных данных магнитной восприимчивости (рис. 191) видно, что комплексы, которые были выделены в виде монокристаллов и строение которых установлено методом РСА, имеют магнитные моменты, соответствующие октаэдрическому окружению никеля. В то же время те комплексы, которые были выделены в виде порошков и строение которых определено косвенными методами (ИК, элементным анализом), имеют завышенное значение μ , что указывает на возможную примесь тетраэдрических комплексов при осаждении конечных соединений. Легко осуществимое превращение октаэдрических комплексов в тетраэдрические в растворе (под действием температуры, концентрации и др.) является аномальной особенностью поведения комплексов никеля(II).

Значения магнитной восприимчивости комплексов железа(II) находятся в интервале 1.20–2.1 μ_B , что соответствует октаэдрическому окружению железа(II). Тетраэдрические комплексы железа(II) обычно имеют значения магнитного момента в пределах 5.0–5.2 μ_B .

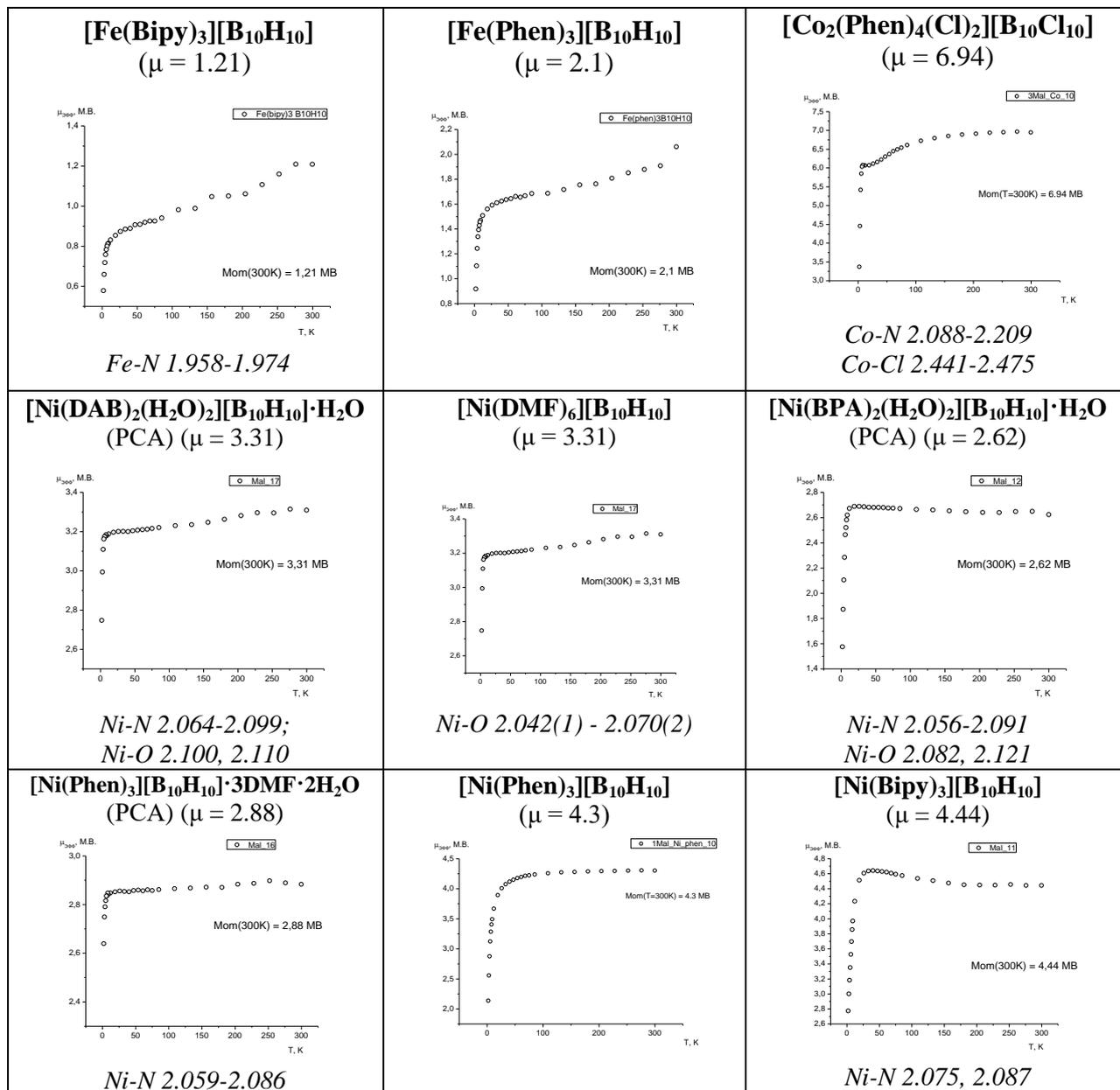


Рис. 164. Зависимость магнитной восприимчивости синтезированных комплексов железа(II), кобальта(II) и никеля(II) от температуры (для соединений, структуры которых определены методом PCA, приводятся расстояния Ni-X (X = O, N)).

V.2. Молекулярные переключатели на основе макрополиэдрического димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

В Главе IV настоящей диссертации описаны обратимые переходы между тремя формами димерного полиэдра $[B_{20}H_{18}]^{2-}$: $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$, $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (см. схему 11), которые протекают под действием УФ излучения ($[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$) или температуры ($[iso-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$, $[cis-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$).

В работе получен целый ряд комплексных соединений с двумя формами димерного аниона, $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$. Получение комплексов металлов с $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ возможно при использовании солей $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в качестве исходных реагентов в реакции комплексообразования либо при нагревании полученных кристаллов комплексов, содержащих *iso*-форму. Комплексы с $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ могут быть получены из солей *iso*-аниона в результате реакции комплексообразования либо при УФ облучении кристаллов комплексов, содержащих $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$.

Впервые нами изучена обратимая изомеризация димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в кристалле $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ (**101**). Это так называемая *single-crystal-to-single-crystal* изомеризация. Кристалл $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ был подвержен УФ облучению. Параметры ячейки кристалла остались практически неизменными, однако строение соединения в кристалле изменилось. В исходном $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ атомы серебра(I) занимали апикальные положения (B10 и B10') (рис. 165а). При УФ облучении анион $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ полностью перешел в $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$, при этом атомы серебра разупорядочены по двум положениям: экваториальным 3,3' и апикальным 1,1' (рис. 165б). Нагревание полученного кристалла привело к обратному переходу $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ при 100% конверсии, при этом в полученном кристалле помимо исходного 10,10'- $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ в кристалле сокристаллизуется другой изомер с экваториальным расположением атомов серебра по вершинам 7 и 7' (рис. 165в).

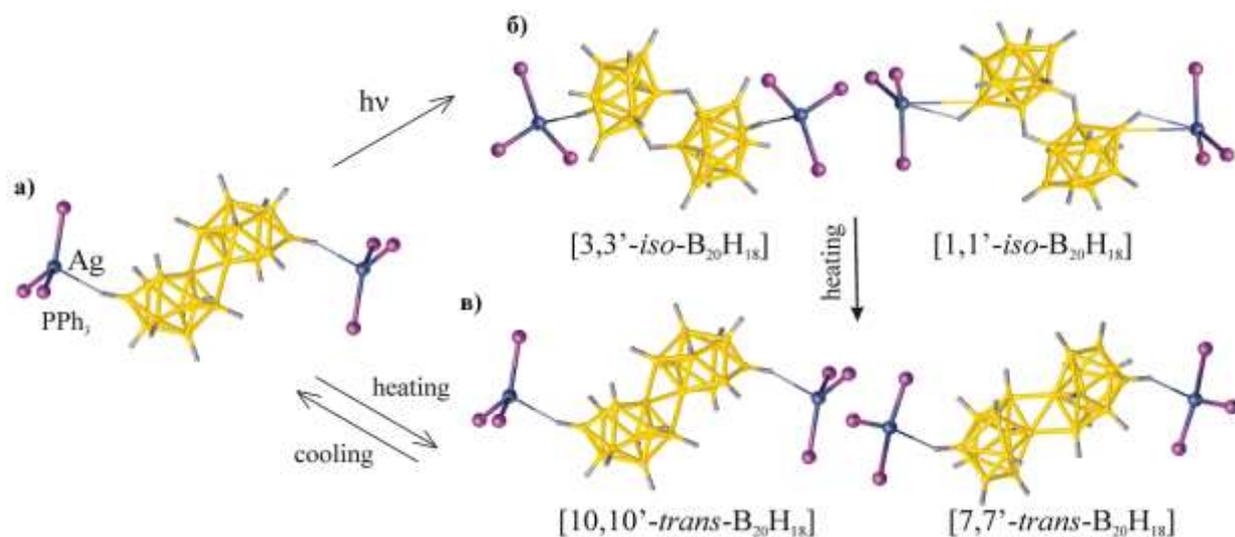


Рис. 165. Изомеризация $[\text{Ag}_2(\text{PPh}_3)_6][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ в твердофазных реакциях в кристалле: а) комплекс при 120 К; б) сосуществование [3,3'] и [1,1'] связевых изомеров после фотоактивации комплекса (в соотношении 0.60 : 0.40); в) сокристаллизация связевых изомеров [10,10'] и [7,7'] после нагревания кристалла (при 363 К заселенность составляет 0.75 и 0.25 соответственно).

УФ изомеризация изучена также для комплекса свинца $\{[\text{Pb}(\text{Віру})_2(\text{NO}_3)]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]\}$. В кристалле исходного комплекса $\{[\text{Pb}(\text{Віру})_2(\text{NO}_3)]_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]\}$ (**108**) (рис. 166а), полученного при взаимодействии PbNO_3 , $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ и Віру (2-х кратного избытка) в ацетонитриле, два атома свинца координируют борный кластер по апикальным ребрам В1-В4 и В1'-В4', расстояния Pb-В составляют 2.923 и 3.030 Å. После УФ-облучения кристалла, *trans*-анион полностью перешел в *iso*-форму, и атомы свинца стали координировать изомерный борный кластер по всем четырем апикальным атомам бора (рис. 166б), расстояния Pb-В составляют 2.963 и 3.126 Å.

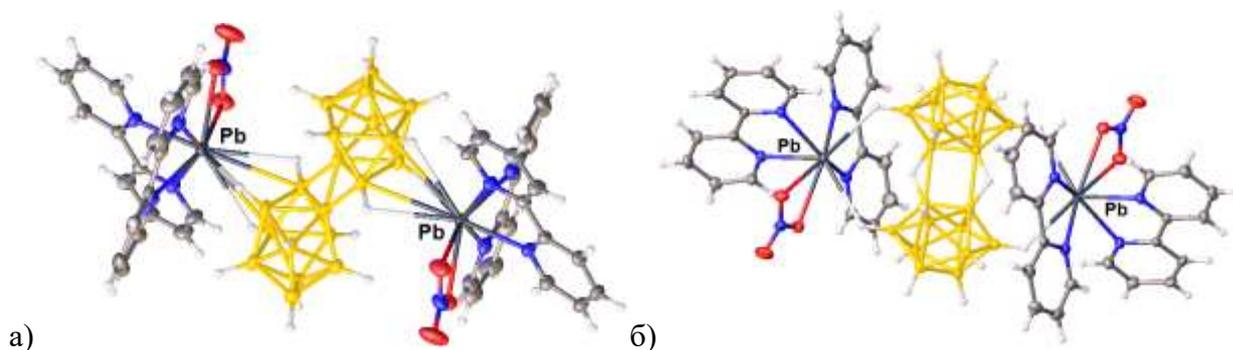


Рис. 166. Строение $\{[\text{Pb}(\text{Віру})_2(\text{NO}_3)]_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]\}$ (**108**) (а) и полученного УФ-облучением $\{[\text{Pb}(\text{Віру})_2(\text{NO}_3)]_2[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]\}$ (**113**) (б).

Аналогичная УФ изомеризация изучена для комплекса свинца с внешнесферным кластерным анионом бора, $[\text{Pb}(\text{Віру})_4][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$. Комплекс получен при взаимодействии PbNO_3 , $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ и Віру (3-х кратного избытка) в ДМФА.

Облучение УФ светом кристалла $[\text{Pb}(\text{Bipy})_4][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**109**) привело к получению комплекса с *изо*-формой димерного кластера $[\text{Pb}(\text{Bipy})_4][\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**114**), строение обоих изомеров представлено на рис. 167.

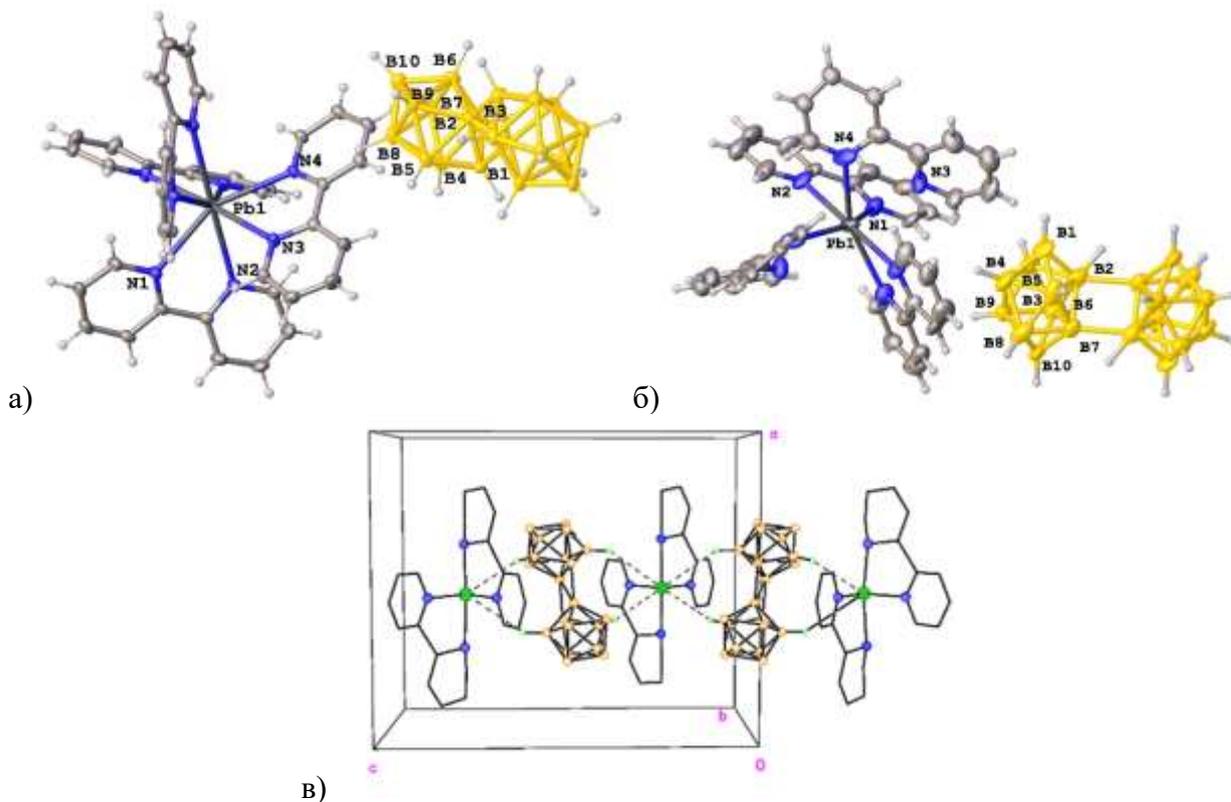


Рис. 167. Строение $[\text{Pb}(\text{Bipy})_4][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**109**) (а), полученного при УФ облучении $[\text{Pb}(\text{Bipy})_4][\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (б), и полимерного комплекса $\{[\text{Pb}(\text{Bipy})_2][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]\}_n$ (**110**).

Не все изученные кристаллы подвергаются обратимой изомеризации. Так, нагревание кристалла $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}]$ (**105**· CH_3CN), который был получен при взаимодействии $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]$ с AgNO_3 и Ph_3P (2-х кратным избытком) в ацетонитриле, не привело к переходу $[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в $[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$. Молекула ацетонитрила при нагревании выветрилась, кристалл представляет собой комплекс $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$, но строение борного кластера в кристалле не изменилось. В исходном кристалле атомы серебра координируют димерный кластер по ребрам $\text{B}1\text{B}4$ и $\text{B}1'\text{B}4'$, расстояния Ag-B составляют 2.717 и 2.674 Å. После нагревания кристалла расстояния Ag-B выравниваются и составляют 2.667 и 2.662 Å. Строение кристалла до и после нагревания представлено на рис. 168.

Для кристалла полимерного комплекса $\{[\text{Pb}(\text{Bipy})_2][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]\}_n$ (**110**), полученного при взаимодействии PbCl_2 , $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ и Bipy (2-х кратного избытка) в ацетонитриле, невозможно изучить процесс изомеризации ввиду сложности структуры соединения и разупорядочения атомов в кристалле (рис. 167в).

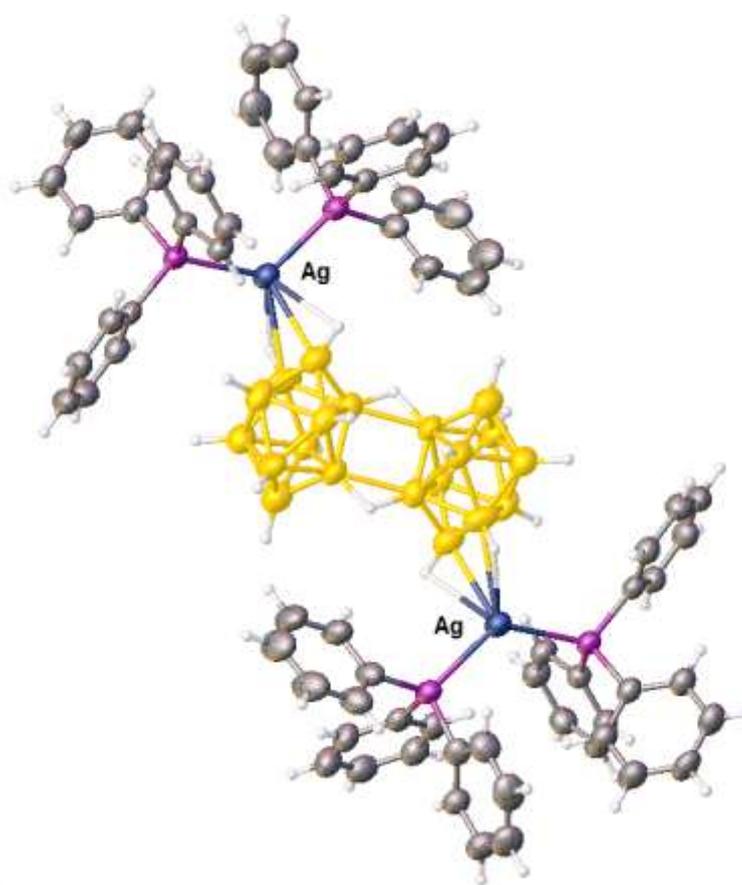
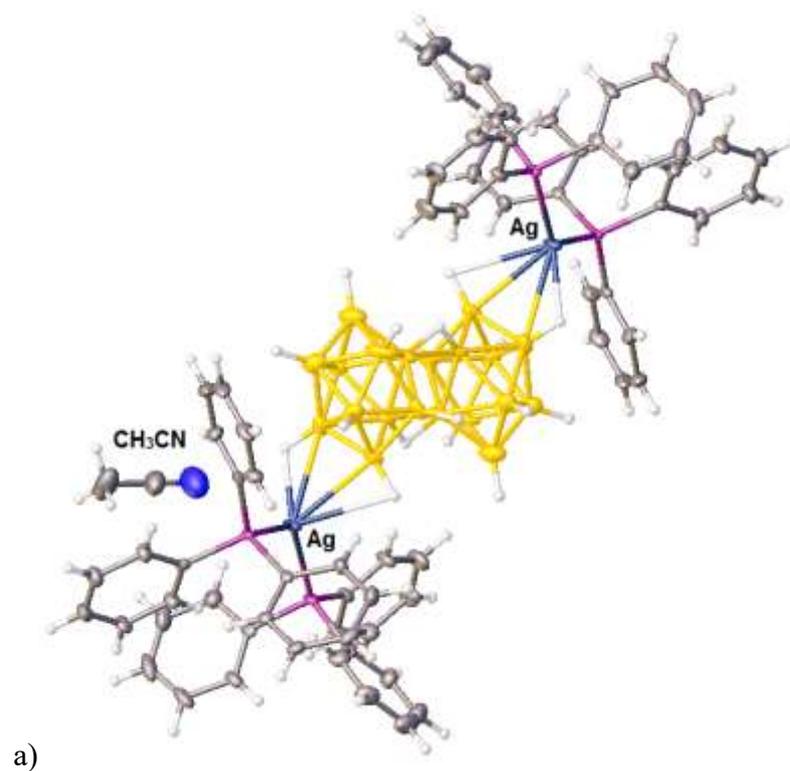
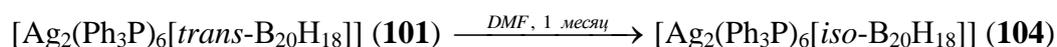


Рис. 168. Строение $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**105**· CH_3CN) (а) и кристалла $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**105**) (б), полученного при нагревании.

Очевидно, что для объяснения механизмов протекания процессов твердофазной изомеризации димерного борного кластера под действием УФ облучения и нагревания должны быть изучены более подробно.

Представленные соединения являются первыми примерами молекулярных переключателей на основе макрополиэдрического борного кластера и открывают новое направление в химии кластерных анионов бора.

Следует особенно подчеркнуть, *длительное упаривание* раствора комплекса $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (синтез описан в главе II, строение см. рис. 104а) в DMF на воздухе привело к *образованию изомерной формы $[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$* и выделению комплекса серебра $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]]$.



Согласно данным РСА (Рис. 104б), в кристалле содержится анион $[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, который координируется к атомам серебра экваториальными ВН группами. Расстояния Ag-B и Ag-H составляют 3.516 и 2.400 Å соответственно, угол AgHB равен 173.6°, что близко к развернутому углу. В соединении реализуется связь Ag-H-B через мостиковый атом водорода.

V.3. Борнейтронозащитный материал на основе жидкого натриевого стекла и кластерных анионов бора

В Главе IV описаны специфические взаимодействия, в которых склонны участвовать кластерные анионы бора и их производные. Эти взаимодействия включают контакты В-Н...Н-Х и В-Cl...Х с молекулами растворителей, органическими лигандами или органическими катионами.

Эта особенность кластерных анионов бора была нами использована при изучении взаимодействия $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с жидким натриевым стеклом. Взаимодействие жидкого стекла на основе силикатов натрия (ЖС) с $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ изучено в широком диапазоне концентраций ЖС / $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$: 95/5, 85/15, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 и 26/74 масс. %. При этом в щелочной среде выделяется триэтиламин, и в реакционной смеси остаются только компоненты, образующие материал. Методом ИК-спектроскопии установлено, что наличие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в ЖС приводит к образованию пространственно-разветвленной системы многоцентровых связей: $\text{B-N}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+} \text{-O-N}^{\delta+} \dots \text{O}^{\delta-} \text{-Si}$ и $\text{B-N}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+} \text{-O} \dots \text{H-O-N}^{\delta+} \dots \text{O}^{\delta-} \text{-Si}$ и формированию неорганического полимера. Исследование термических пределов стабильности *клозо*-декаборатного аниона в композициях ЖС/ $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ показало, что силикатная матрица ЖС, допированная анионом

$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, устойчива вплоть до 500°C . Подобные материалы можно использовать в качестве защитных покрытий от нейтронного излучения.

V.4. Низкотемпературный синтез боридов металлов

Бориды переходных металлов отличаются уникальными физико-химическими свойствами: высокой твердостью, жаростойкостью, жаропрочностью, стойкостью к действию расплавленных металлов, коррозионной, радиационной устойчивостью, износостойкостью, высокой электро- и теплопроводностью, находят широкое применение во многих областях техники, машиностроения, электроники, энергетики, в катализе.

Известные способы получения боридов в зависимости от свойств исходных компонентов и применяемых восстановителей могут быть классифицированы следующим образом: 1) при взаимодействии свободных металлов и бора; 2) при совместном восстановлении бора и металла из смеси их оксидов углеродом или металлами; 3) при электролитическом восстановлении бора и металла из их соединений в среде подходящего по составу электролита; 4) при термической диссоциации летучих и термически нестойких соединений бора и нужного металла. Способы получения боридов, основанные на термической диссоциации соединений бора и металла, не имеют пока промышленного значения, однако эти способы крайне интересны и перспективны для борирования поверхностей изделий из металла, работающих в тяжелых условиях.

Традиционно аморфные бориды кобальта получают восстановлением солей кобальта в растворе NaBH_4 [219, 220]. Опубликовано несколько работ по восстановлению оксидных соединений кобальта до боридов [221, 222]; тем не менее эта область знаний остается малоизученной. Получение боридов как правило проводится при высоких температурах. В настоящей работе для низкотемпературного синтеза боридов металлов предлагается использовать комплексы кобальта $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$).

Комплексы $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}$ (образец I), DMSO (образец II)) исследованы методом ДСК-ТГА. Образцы прогревали в алундовых тиглях объемом 40-100 мкл в токе аргона (расход 100 мл/мин); температурный диапазон $20-600^\circ\text{C}$, скорость нагрева образцов 10 град/мин.

Образцы I и II при нагревании ведут себя одинаково. Как видно из рис. 169а, при нагревании образца I наблюдаются два ярко выраженных термических эффекта: эндотермический с максимумом при 112°C и экзотермический при 176°C . Оба эффекта сопровождаются уменьшением массы образца; первый соответствует удалению двух молекул DMF, второй - разложению органической части комплекса. Нагревание образца I

выше 200°C приводит к термоокислительной деструкции *клозо*-декаборатного аниона и монотонному увеличению массы образца. Для II эндотермический эффект проявляется при 194°C, экзотермический - при 215°C.

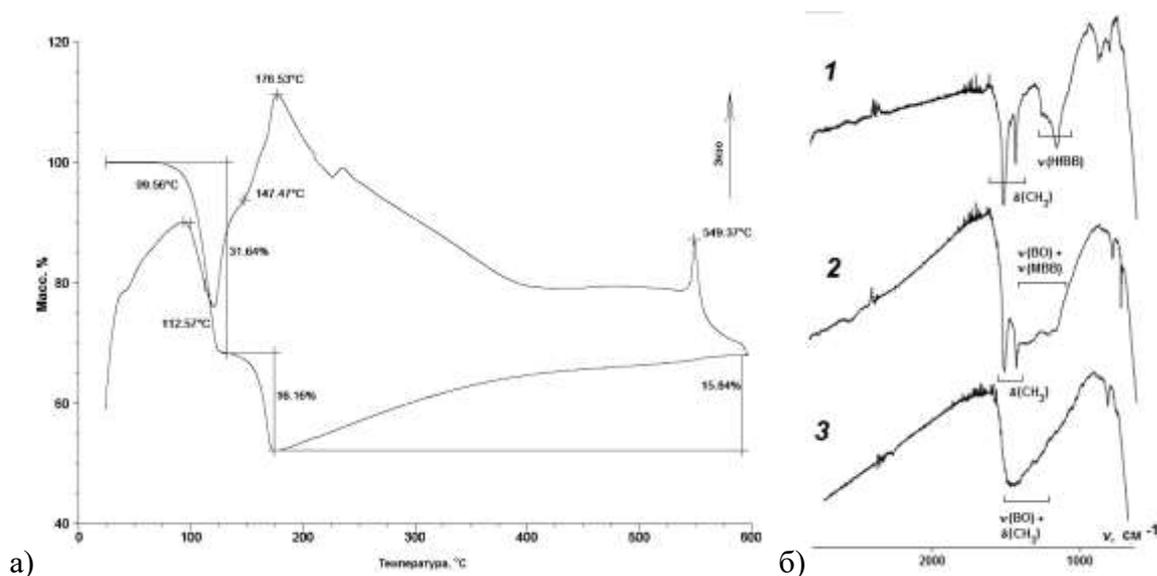


Рис. 169. Термограмма комплекса I (алундовый тигель, ток аргона, температурный диапазон 20-600°C, скорость нагрева 10 град/мин) (а), ИК-спектры борида гафния HfB₂ (1) и конечных продуктов термолита соединений I и II: I^{650°C}_{аргон} (2) и II^{300°C}_{аргон} (3). Образцы записаны в виде суспензии в вазелиновом масле.

Исходя из данных термогравиметрии с целью получения боридов, выбирали следующие условия отжига комплексов I и II. Отжиг образцов I и II проводили на воздухе при 600°C (для идентификации оксидов бора), в вакууме (10⁻³ мм. рт. ст.) при 100 и 600°C, в токе аргона при 50, 150, 300 и 650°C. Для идентификации промежуточных продуктов отжига применяли метод ИК-спектроскопии, поскольку он является высокоинформативным и позволяет на каждом этапе эксперимента контролировать лигандное окружение металлов в исходных соединениях и продуктах их термической обработки.

Сравнение ИК-спектров продуктов термолита комплексов I и II со спектром борида гафния (рис. 169б) указывает на образование боридов металла только в продукте термолита комплекса I, поскольку в спектре этого образца присутствует полоса поглощения ν(MBV) в том же интервале (1100-950 см⁻¹), что и в спектре HfB₂. В спектре продукта термолита образца II полоса в указанной области отсутствует.

Сравнение ИК-спектров продуктов термолита образцов I и II показывает, что образование боридов кобальта (наряду с оксидами) наблюдается только для соединения I, поэтому целесообразно продолжать исследования в подборе условий образования боридов при использовании соединения [Co(DMF)₆][B₁₀H₁₀] (I) в качестве исходного реагента.

V.5. Твердофазный синтез комплексов металлов

В предыдущей главе рассмотрена возможность использования комплексных соединений кобальта для низкотемпературного синтеза боридов металлов, основанная на использовании комплексов, содержащих легкоходящие группы. Это же свойство использовано для твердофазного синтеза комплексов никеля в ходе механоактивации исходных компонентов. В качестве исходных реагентов использовали комплексы никеля $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (синтез описан в Главе II, строение представлено на рис. 80).

При механоактивации реакционной смеси, содержащей $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и 3-х кратный избыток Phen или $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и 3-х кратный избыток Bipy были получены комплексы $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.



После перемалывания реакционной смеси в шаровой мельнице образуется жидкая фаза, содержащая вытесненные растворители DMF и DMSO, которая отфильтровывается, а оставшийся осадок представлял собой целевой продукт.

Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Рентгенограмма комплекса $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (рис. 170) совпадает с рассчитанной рентгенограммой комплекса $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$, структура которого определена методом РСА. На рентгенограмме $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, полученного механоактивацией смеси $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] + \text{Phen}$, отсутствуют пики, соответствующие исходным компонентам, что указывает на высокую чистоту продукта и полную конверсию. Небольшие различия в дифрактограммах комплексов $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, полученного механоактивацией, и кристалла $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$ может быть объяснено различным содержанием молекул ДМФА в кристаллах.

Таким образом, представленные соединения $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, содержащие легко уходящие группы, могут использоваться для синтеза комплексов никеля с другими лигандами методом механоактивации.

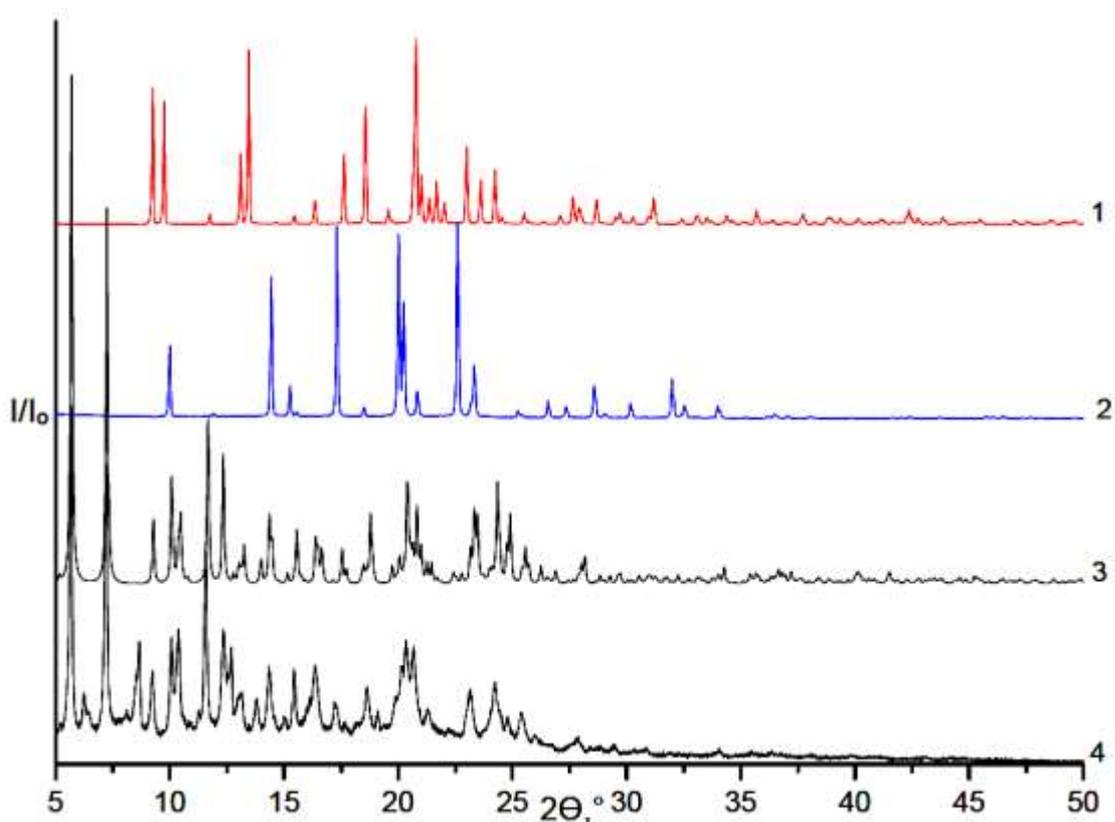


Рис. 170. Рентгенограммы: (1) экспериментальная для Phen; (2) экспериментальная для $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$; (3) теоретическая для кристалла $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$; (4) экспериментальная для $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

V.6. Борнейтронозахватная терапия

В основе БНЗТ лежит ядерная реакция взаимодействия стабильного изотопа бора-10 с тепловыми нейтронами. Образующиеся в результате реакции $^{10}\text{B} (n_{\text{th}} | \alpha, \gamma) ^7\text{Li}$ частицы – ядра гелия (альфа-частицы) и ядра отдачи лития-7 обладают в тканях высокой линейной потерей энергии (соответственно 200 и 350 кэВ/мкм) и небольшим суммарным пробегом (~14 мкм), соизмеримым с диаметром одной клетки. В случае же селективного накопления бора-10 в опухолевых клетках может быть достигнут избирательный радиационный эффект на клеточном уровне. В идеальном случае, разрушаются только опухолевые клетки, включая сколь угодно мелкие метастазы, без повреждения нормальных тканей в облучаемом объеме [219]. Ключевой остается задача создания борсодержащих препаратов, способных избирательно доставлять в клетки злокачественных опухолей терапевтическое количество бора-10, обеспечивать его оптимальное микрораспределение и оставаться в клетках в течение необходимого для облучения периода времени.

Замещенные производные, полученные в ходе изученных реакций, могут быть использованы для дальнейшей функционализации для получения соединений, перспективных для целей борнейтронозахватной терапии. В работе в результате изучения реакций с металлами было установлено получение целого ряда замещенных производных: нейтрального $[1,2-V_{10}H_8Phen]$, монозамещенных $[2-V_{10}H_9L]$ ($L = Viру, ВРА, PyNH$). Эти соединения были получены в ходе реакций комплексообразования, замещения и окислительно-восстановительных взаимодействий на воздухе в присутствии солей кобальта(II) или меди(II). Отметим, что получение этих соединений по механизму кислотного катализируемого нуклеофильного замещения невозможно ввиду протонирования лигандов и образования соответствующих солей протонированных лигандов LH^+ или LH^{2+} .

ВЫВОДЫ

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

2. Впервые систематически исследованы процессы, протекающие одновременно с реакциями комплексообразования: окислительно-восстановительные реакции с участием Fe(III), Cu(II), Co(III), Au(III), протонирование лигандов в условиях гидролиза солей металлов Cu^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} ; реакции замещения терминальных атомов водорода в клозо-декаборатном анионе. На основании анализа промежуточных и конечных продуктов предложено обоснование протекающих процессов.

3. Впервые на примере комплексообразования в системе $[Cu^I_2[B_{10}H_{10}]/L$ (L = *Vi*py, *Phen*, ВРА) оптимизированы условия образования биядерных комплексов меди(I), моно-, би- и тетраядерных комплексов меди(II), а также смешанновалентных комплексов меди(I,II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и лигандами L как результат влияния условий реакции и типа лиганда на ход окислительно-восстановительных процессов, состав и строение образующихся комплексов.

4. Разработан новый метод синтеза комплексов металлов с монозамещенными производными декагидро-клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9L]^-$ (L = *Vi*py, ВРА) и нейтрального дизамещенного производного $[1,2-B_{10}H_8Phen]$ при взаимодействии солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с солями Cu(I)/Cu(II) и Co(II) на воздухе в присутствии лигандов L = *Vi*py, *Phen*, ВРА; заместителем в этих реакциях выступает молекула лиганда или $HCOO^-$.

5. Определены условия протекания процессов протонирования лигандов L = *Vi*py, *Phen*, ВРА при гидролизе солей металлов Cu^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , которые приводят к образованию катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора и катионами LH^+ , LH_2^{2+} или смешаннокатионных соединений.

6. Впервые изучена реакционная способность димерного аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования, в которых получены комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II),

Ag(I), Au(I), Au(III) и Pb(II) с лигандами L (Bipy, Phen; Ph₃P для Ag и Au). В ходе проведенных исследований впервые получен семиядерный кластерный катион золота [Au₇(Ph₃P)₇C]²⁺ в комплексе [Au₇(Ph₃P)₇C][*trans*-B₂₀H₁₈][Au^I(Ph₃P)Cl] · DMF.

7. Впервые изучен процесс обратимой контролируемой твердофазной изомеризации между анионами [*trans*-B₂₀H₁₈]²⁻ и [*iso*-B₂₀H₁₈]²⁻ в монокристаллах трифенилфосфиновых комплексов серебра(I) и бипиридиловых комплексов свинца(II) с димерным анионом [B₂₀H₁₈]²⁻ при УФ-облучении и нагревании монокристаллов. Впервые анион [*iso*-B₂₀H₁₈]²⁻ получен в результате самопроизвольной изомеризации в реакции комплексообразования серебра(I) в отсутствие УФ-облучения.

8. Изучена реакционная способность аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻ в реакциях комплексообразования, в которых получены моно-, би- и полиядерные комплексы Ag(I), Cu(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) с лигандами L (Ph₃P, Bipy, Phen). Сравнение результатов аналогичных реакций с [B₁₀H₉Cl]²⁻ и [B₁₀H₁₀]²⁻ показало, что введение одного атома хлора в анион [B₁₀H₁₀]²⁻ не изменяет координационных свойств борного кластера, анионы [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₀H₉Cl]²⁻ образуют аналогичные внутрисферные комплексы серебра с Ph₃P, тогда как [B₁₀Cl₁₀]²⁻ образует внешнесферный комплекс серебра(I). В отсутствие Ph₃P синтезирован первый комплекс Ag(I) с внутрисферным анионом [B₁₀Cl₁₀]²⁻ и молекулами ДМФА. В катионно-анионных соединениях и комплексах металлов с [B₁₀Cl₁₀]²⁻ методом ³⁵Cl ЯКР-спектроскопии впервые обнаружены вторичные взаимодействия B-Cl...X (X = O, N).

9. Сравнение реакционной способности кластерных анионов бора [B₁₀H₁₀]²⁻, [B₁₀Cl₁₀]²⁻ и [B₂₀H₁₈]²⁻ в зависимости от металла-комплексообразователя показывает, что с ионами металлов-мягкими кислотами по Пирсону кластерные анионы бора образуют устойчивые внутрисферные комплексы, с ионами металлов-жесткими кислотами кластерные анионы бора проявляют восстановительную активность, снижая жесткость металлов, а в присутствии ионов металлов промежуточной группы кластерные анионы бора выводят катионные комплексы металлов из реакционного раствора с образованием катионно-анионных соединений. При проведении реакций на воздухе реакции комплексообразования могут сопровождаться окислительно-восстановительными процессами, а также реакциями замещения терминальных атомов водорода в анионе [B₁₀H₁₀]²⁻. При проведении реакций в воде возможно образование катионно-анионных соединений с катионами протонированных лигандов L.

ГЛАВА VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

VI.1. Методы исследования и анализа

Элементный анализ¹ на углерод, водород и азот осуществляли на приборе CHNS-3 FA 1108 (Carlo Erba). Бор² определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) электротермической атомизацией на спектрофотометрах Перкин-Элмер, модель 2100, с HGA – 700 и модель 403, с HGA – 72. Относительное стандартное отклонение определения содержания бора методом ААСЭТА составляет $0,04 \div 0,05$ [223].

Определение содержания бора и металлов методом ICP MS³ выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Данные элементного анализа синтезированных соединений приведены для высушенных образцов.

ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области $4000-600 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich) или четыреххлористом углероде.

Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ 103 в видимой области $30\,000-13\,000 \text{ см}^{-1}$ с образцов, растворенных в DMF, DMSO, и в виде суспензий в глицерине.

¹¹В ЯМР спектры⁴ растворов исследуемых веществ в CH₃CN или DMF записывали на спектрометре «Bruker» AC 200 на частоте 64.297 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трехфтористого бора.

ЭПР спектры⁵ твердых образцов получены на радиоспектрометре ELEXSYS – 680X фирмы «Bruker». **Магнитную восприимчивость** исследовали в диапазоне температур $300-2 \text{ К}$ на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC намагниченности PPMS 9 фирмы Quantum Design.

Спектры ³⁵Cl ЯКР⁶ записывали при температуре 19 К на импульсном спектрометре с диапазоном рабочих частот (частот наполнения мощных, до 1 кВ, радиоимпульсов) $5 \div 100 \text{ МГц}$. Обработка сигнала – разделение входящих сигналов на составляющие с 0°- и

¹ Химический анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

² Определение бора выполнено к.х.н., с.н.с. Очертяновой Л.И. (ЦКП ИОНХ РАН).

³ Исследование образцов методом ICP MS выполнено с.н.с., к.х.н. Ретивовым В.М.

⁴ ¹¹В ЯМР спектры записаны к.ф.-м.н. с.н.с. Приваловым В.И. и н.с. Разгоняевой Г.А. в ЦКП ИОНХ РАН.

⁵ Магнитные исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н., с.н.с., к.х.н. Ротовым А.В и в.н.с., д.х.н. Мининым В.В.

⁶ Спектры ³⁵Cl ЯКР сняты в.н.с., д.х.н. Кравченко Э.А. в МГУ.

90°- фазами, синхронное детектирование, фильтрация сигналов – осуществлялась в цифровом виде в программной среде LabView.

Рентгеноструктурные исследования⁷ проводились на автоматических дифрактометрах Bruker AXS P4, Bruker AXS SMART и Bruker APEX DUO CCD (излучение MoK α , графитовый монохроматор) при температурах: 150 К, 160 К, 295 К, 173 К. Расчеты по расшифровке структур проводились с использованием программ SHELXS97 и SHELXL97 [224] и OLEX2 [225]. Кристаллографические данные некоторых соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номера CCDC указаны после синтеза соединений.

Рентгенофазовый анализ⁸ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2Θ 5°–80° с шагом 0.01125°.

VI.2. Синтез и очистка исходных веществ

VI.2.1. Очистка исходных соединений

Декаборан-14. Исходный технический раствор декаборана–14 в толуоле с содержанием основного вещества не более 20% концентрировали. Полученный «сырой» продукт, загрязненный рядом высших бороводородов и продуктами их разложения, очищали сублимацией в вакууме ($t_{\text{суб}} = 80^\circ\text{C}$, $p = 1.3$ Па). Очищенный таким образом декаборан-14 представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы.

Триэтиламин [225] встряхивали с твердым гидроксидом калия в течение нескольких дней до прекращения потемнения гидроксида калия и перегоняли при атмосферном давлении ($t_{\text{кип}} = 89^\circ\text{C}$).

Диэтиловый эфир встряхивали с 10% раствором сульфата железа (II), контролируя содержание пероксидов, согласно принятым методикам, а затем перегоняли над алюмогидридом лития ($t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$) [225].

Эфират трехфтористого бора [225] перегоняли в вакууме ($t_{\text{кип}} = 38^\circ\text{C}$, $p = 6$ мм рт. ст.).

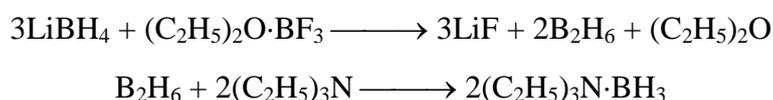
⁷ Рентгеноструктурные исследования выполнены с.н.с., к.х.н. Поляковой И.Н. в ЦКП ИОНХ РАН и с.н.с., к.х.н. Вологжаниной А.В. в ИНЭОС РАН

⁸ РФА выполнен н.с. Бузановым Г.А. в ЦКП ИОНХ РАН и с.н.с., к.х.н. Вологжаниной А.В. в ИНЭОС РАН.

Трифторуксусную кислоту (марки х.ч), этиловый спирт (марки х.ч), орто-ксилол (марки чда), ацетонитрил (для HPLC), N,N-диметилформамид (для HPLC), диметилсульфоксид (для HPLC), аммиак водный (10%) использовали без дополнительной очистки.

Гидроксид калия KOH, меди(II) сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, безводный меди(I) хлорид CuCl , безводный кобальта(II) хлорид CoCl_2 , безводный никеля(II) хлорид NiCl_2 , безводный железа(II) хлорид FeCl_2 , железа(III) хлорид $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, железа(II) сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, железа(III) сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, марганца(II) хлорид MgCl_2 , серебра(I) нитрат AgNO_3 , золотоводородная кислота $\text{H}_2[\text{AuCl}_6]$, нитрат церия(IV)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 2,2'-бипиридил (Bipy), 2,2'-бипиридиламин (BPA), 1,10-фенантролин (Phen), фенантридин (5NPhen) использовали без дополнительной очистки.

Триэтиламиноборан получали согласно методике, описанной в [226]

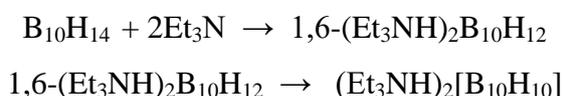


В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную магнитной мешалкой и капельной воронкой с компенсатором давления, помещали навеску LiBH_4 (24 г; 1.08 моль), добавляли 400 мл диэтилового эфира и в течение 15 мин пропускали ток сухого аргона. К полученной суспензии из капельной воронки медленно добавляли 55 мл (63 г; 0.44 моль) эфирата трехфтористого бора. Выделяющийся при этом диборан вытесняли из колбы непрерывным током сухого аргона и поглощали в другой колбе, заполненной 250 мл триэтиламина с образованием целевого продукта. Для полноты поглощения диборана на выходе газ пропускали через склянки, наполненные триэтиламином, а перед выпуском газа в атмосферу следы диборана нейтрализовывали барботированием через склянку с ацетоном.

По окончании выделения газа триэтиламин отгоняли при атмосферном давлении, а остаток перегоняли под вакуумом ($t_{\text{кип}} = 101^\circ\text{C}$, $p = 13$ мм рт. ст.). Выход составил 95 мл (106 г) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ (85% на LiBH_4), $n_D^{20} = 1,4425$.

VI.2.2. Синтез исходных соединений с кластерными анионами бора

Декагидро-клозо-декаборат триэтиламмония $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ получали из декаборана-14 по методике [21] через стадию образования 1,6-бис-(триэтиламин-декаборана):



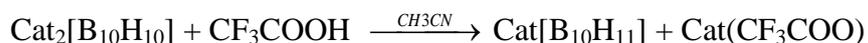
В трехгорлую колбу ёмкостью 1 л, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, вводом аргона, помещали 300 мл *орто*-ксилола, нагревали до 50°C и в течение 20 минут барботировали сухой аргоном. Затем из капельной воронки добавляли по каплям раствор 60 г (0.48 моль) сублимированного декаборана-14 в 200 мл *орто*-ксилола. Последующее добавление 205 г. (2.03 моль) свежеперегнанного триэтиламина приводило к образованию желтого осадка 1,6–(Et₃NH)₂B₁₀H₁₂. По окончании добавления триэтиламина температуру в колбе увеличивали до 100°C и выдерживали 3 часа, непрерывно продувая реакционную смесь аргоном, а затем кипятили при 144°C в течение 8 часов. В результате протекания реакции, сопровождающейся выделением водорода, цвет осадка изменялся до чисто белого. Не прекращая перемешивания, колбу охлаждали до 0°C на ледяной бане. Выпавший осадок (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе, получено 130 г целевого соединения, выход по бору составил 87%.

Клозо-декабораты щелочных металлов Li⁺-Cs⁺ получали кипячением (Et₃NH)₂B₁₀H₁₀ в растворе соответствующего гидроксида MOH до полного удаления триэтиламина.

Кислота (H₃O)₂[B₁₀H₁₀] (20%) получена катионным обменом из *клозо*-боратов щелочных металлов на сильнокислотном катионите КУ-2.

Клозо-декабораты с органическими катионами Et₃NH⁺, Ph₄P⁺ получали нейтрализацией 20% водного раствора (H₃O)₂[B₁₀H₁₀] соответствующими гидроксидами алкиламмония или по обменным реакциям с алкилгалогенидами.

Соли ундекагидродекаборатного аниона [B₁₀H₁₁]⁻ с органическими катионами (Cat = Ph₄P⁺, Bu₄N⁺) получали по методике [62] в соответствии со схемой:



В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и вводом аргона, помещали 1 г. соли Cat₂[B₁₀H₁₀] (Cat = Ph₄P⁺, Bu₄N⁺) в ацетонитриле. Затем при постоянном перемешивании добавляли 10 мл безводной трифторуксусной кислоты, после чего реакционный раствор выдерживали в течение 1 ч. Образующийся мелкокристаллический осадок белого цвета отфильтровывали, промывали сухим диэтиловым эфиром и высушивали в вакуумном эксикаторе над гидроксидом калия.

Декагидро-клозо-декаборатодимедь(II) [Cu₂[B₁₀H₁₀]] получали по методике [228]. К водному раствору 0.1 моля декабората щелочного металла или алкиламмония Cat₂[B₁₀H₁₀] добавляли водный раствор 0.2 моля соли Cu(II) (соотношение M : [B₁₀H₁₀]²⁻ равно 2:1). Процесс образования конечного продукта протекал 24ч, сопровождался изменением окраски раствора и газовой выделением. Образующийся мелкокристаллический

осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2×50 мл) и высушивали в вакуумном эксикаторе над силикагелем в течение 24 часов. Выход продукта не превышает 60%.

Декагидро-клого-декаборатодисеребро(I) $[\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ получали по методике [115]. К раствору 0.1 моля декабората щелочного металла или алкиламмония $\text{Cat}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ добавляли водный раствор 0.2 моля AgNO_3 (соотношение $\text{M} : [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ равно 2:1). Наблюдали мгновенное образование белого творожистого осадка. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (2×50 мл) и высушивали в вакуумном эксикаторе над силикагелем в течение 24 часов. Выход продукта около 85%.

$(\text{Et}_3\text{NH})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ получен по методике [164] при окислении $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ хлоридом железа(III) в водном растворе. Соль $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (0.5 моль) растворяли в 100 мл дистиллированной воды, приливали раствор FeCl_3 (1 ммоль) в 10 мл того же растворителя. Реакционный раствор перемешивали при нагревании до 80 °С в течение 4 часов. После охлаждения реакционной смеси, осадок отфильтровывали и трижды промывали дистиллированной водой от ионов железа(II). Выход составил около 85%.

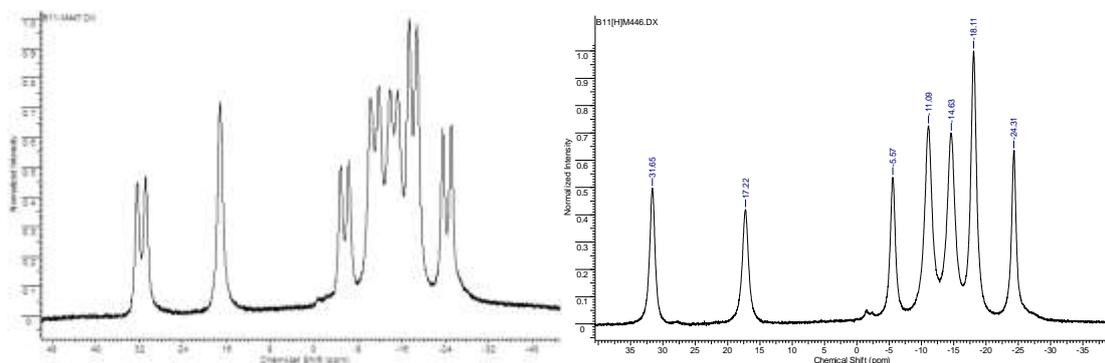
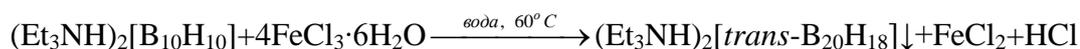


Рис. 171. ^{11}B (а) и $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры раствора соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ в DMF.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ получали осаждением целевого продукта при добавлении водного раствора избытка Ph_4PCl к ацетонитрильному раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$. Монокристалл $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ получен при перекристаллизации из системы CH_3CN /трифторуксусная кислота.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ получали УФ-облучением раствора $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ в ДМФ УФ-лампой в течение 25 ч и последующим осаждением целевого продукта при добавлении водного раствора избытка Ph_4PCl . Осаждение аниона $[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в виде $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ позволяет отделить целевой продукт от боратов, которые образуются при УФ-облучении реакционного раствора.

Декахло-к-клозо-декаборат калия $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ получен согласно методике, описанной в [68], при хлорировании калиевой соли $K_2[B_{10}H_{10}]$ хлором.

Соли **цезия, триэтиламмония и тетрафенилфосфония $R_2[B_{10}Cl_{10}]$** ($R = Cs^+$, Et_3NH^+ , Ph_4P^+) получены осаждением из водных растворов при добавлении соответствующих галогенидов $CsCl$, Et_3NHCl или Ph_4PCl к водному раствору $K_2[B_{10}Cl_{10}]$.

Смесь **$(Bu_4N)_2[B_{10}H_9Cl]$ и $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$** (в соотношении 1:1) получена согласно методике, описанной в [105], хлорированием $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ в 1,2-дихлорэтаноле при барботировании через него HCl в течение 4 ч при $40^\circ C$.

VI.2.3. Синтез комплексных соединений металлов, не содержащих кластерные анионы бора

VI.2.3.1. Общая методика синтеза комплексов $Cu(II)$ с азатетрациклическими лигандами L ($L = Bipy, BPA, 9NPhen, Phen$) (1-5)

Комплексные соединения $[(Cu^{II}_2(Bipy)_4(CO_3)]Cl_2$ (**1**), $[(Cu^{II}_2(Phen)_4(CO_3)]Cl_2$ (**2**), $[(Cu^{II}(9NPhen)_2Cl_2]$ (**3**), $[(Cu^{II}_2(BPA)_2(CO_3)_2]$ (**4**), $[Cu^{II}(BPA)_2Cl]Cl$ (**5**) получены на воздухе из системы $CuCl / L / CH_3CN$ при комнатной температуре.

К раствору 0.9 г (0.01 моль) $CuCl$ в 10 мл CH_3CN приливали раствор соответствующего лиганда L в 10 мл CH_3CN , в соотношении $CuCl : L$ равном 1:2 ($L = Bipy, BPA, Phen, 9NPhen$). При смешивании реагентов, в зависимости от L , реакционные растворы окрашивались в различные оттенки красно-оранжевого цвета. В течение нескольких секунд наблюдали дальнейшее изменение окраски реакционных растворов на сине-зеленые и из растворов выделяли мелкокристаллические осадки зеленого или синего цветов. Осадки отфильтровывали и высушивали на воздухе. Для BPA из кристаллического осадка были выделены два комплекса меди(II) $[(Cu^{II}_2(BPA)_2(CO_3)_2] \cdot H_2O$ и $[Cu^{II}(BPA)_2Cl]Cl$, которые разделяли механически.

Методом РСА определены структуры $[(Cu^{II}_2(Bipy)_4(CO_3)]Cl_2 \cdot Bipy \cdot H_2O$, (**1**· $Bipy \cdot H_2O$, *CCDC 817611*), $[(Cu^{II}_2(Phen)_4(CO_3)]Cl_2 \cdot DMF \cdot H_2O$ (**2**· $DMF \cdot 2H_2O$, *CCDC 969856*), $[(Cu^{II}(9NPhen)_2Cl_2]$ (**3**), $[(Cu^{II}_2(BPA)_2(CO_3)_2] \cdot H_2O$ (**4**· H_2O , *CCDC 867353*), $[Cu^{II}(BPA)_2Cl]Cl$ (**5**). Монокристаллы 1· $Bipy \cdot H_2O$, 3, 4· H_2O и 5 выделены из реакционных растворов, кристалл **2**· $DMF \cdot H_2O$ получен перекристаллизацией из DMF .

1: ИК ($NaCl$, ваз. масло): $\nu(OH)_{H_2O}$ 3300-3500 cm^{-1} ; $\nu(C=O)_{CO_3}$ 1472 cm^{-1} ; $\nu(Bipy)$: 1608, 1593, 1547, 1436, 1360, 1323, 1168, 1152, 1111, 1056, 1015, 973, 923, 876, 761, 732 cm^{-1} .

2: ИК (NaCl, CCl₄): $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ 3300-3500 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{DMF}}$ 1686 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{CO}_3}$ 1469 cm^{-1} ; $\nu(o\text{-Phen})$: 1614, 1581, 1526, 1444, 1387, 1344, 1297, 1244, 1232, 1168, 1142, 958, 906, 756, 742, 716 cm^{-1} .

3: ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(5\text{NPhen})$: 1620, 1607, 1584, 1516, 1420, 1360, 1335, 1223, 1200, 1143, 1106, 1088, 1056, 980, 857, 839, 791, 782, 727 cm^{-1} .

4: ИК (NaCl, CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{CO}_3}$ 1465 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$ 3248, 3215, 3145 cm^{-1} , $\nu(\text{гетероцикла})_{\text{BPA}}$: 1638, 1509, 1575, 1531, 1432, 1416, 1360, 1321, 1272, 1231, 1161, 1154, 1003, 872, 779, 737 cm^{-1} .

5: ИК (NaCl, CCl₄): $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$ 3248, 3215, 3145 cm^{-1} ; $\nu(\text{BPA})$: 1638, 1509, 1575, 1531, 1432, 1416, 1360, 1321, 1272, 1231, 1161, 1154 cm^{-1} .

Таблица 8. Результаты элементного анализа комплексов Cu(II) с азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, BPA, 5NPhen, Phen)

Соединение	содержание (найдено/вычислено), %			
	H	C	N	Cu
$[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Bipy})_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}_2 \cdot \text{Bipy}$ (1)	4.97/3.88	60.44/58.96	13.12/13.48	11.01/12.23
$[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Phen})_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}_2$ (2)	4.04/3.31	59.90/60.13	10.10/11.45	10.95/12.98
$[(\text{Cu}^{\text{II}}(5\text{NPhen})_2\text{Cl}_2]$ (3)	3.90/3.68	63.97/63.36	5.98/5.68	12.02/12.89
$[(\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{BPA})_2(\text{CO}_3)_2]$ (4)	3.45/3.08	50.24/44.82	15.50/14.26	21.08/21.56
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BPA})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (5)	3.80/3.62	51.38/50.38	17.86/17.32	12.56/13.33

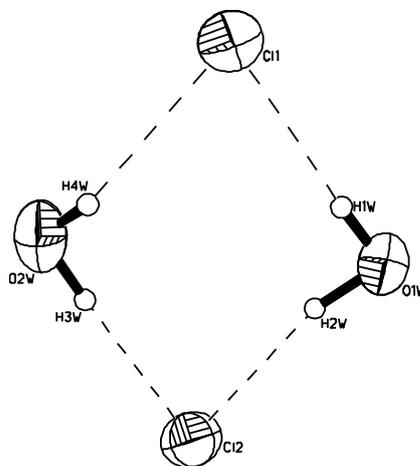


Рис. 172. Водородные связи в кристалле 2·DMF·2H₂O.

Таблица 9. Геометрические параметры водородных связей в 2·DMF·2H₂O (Å и град)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O(1W)-H(1W)...Cl(1)	0.84	2.41	3.241(5)	168.4
O(1W)-H(2W)...Cl(2)	0.97	2.26	3.216(5)	166.7
O(2W)-H(4W)...Cl(1)	0.87	2.38	3.183(5)	152.2
O(2W)-H(3W)...Cl(2)	0.92	2.26	3.184(6)	176.1

VI.2.3.2. Синтез комплексов Fe(II)/Fe(III) с лигандами L (L = Bipy, Phen)

Синтезированы комплексы железа(II) и железа(III) с органическими лигандами L = Bipy, Phen. Общая схема проведенных реакций представлена в табл. 10.

Таблица 10. Реагенты и продукты реакций комплексообразования Fe^{II} / Fe^{III} + L

Реагенты			Продукты
Fe ^{II} или Fe ^{III}	лиганд L ^[a]	растворитель	
FeCl ₂	3 L	H ₂ O или CH ₃ CN или EtOH или C ₂ H ₄ Cl ₂	[FeL ₃]Cl ₂ (6: L = Bipy; 7: L = Phen)
FeSO ₄	3 L	H ₂ O или CH ₃ CN / H ₂ O	[FeL ₃]SO ₄ (8: L = Bipy; 9: L = Phen)
FeCl ₃	3 L	H ₂ O или EtOH	[Fe ₂ L ₄ Cl ₂ O]Cl ₂ (10: L = Bipy; 11: L = Phen)
	3 L	CH ₃ CN / H ₂ O	[Fe ^{III} L ₂ Cl ₂][Fe ^{III} Cl ₄] (12: L = Bipy; 13: L = Phen)
	3 L	C ₂ H ₄ Cl ₂	[Fe ^{III} L ₂ Cl ₂][Fe ^{III} Cl ₄ L] (14: L = Bipy; 15: L = Phen)

Синтез комплексов железа(II) [FeL₃]Cl₂ (L = Bipy (6), Phen (7)); [FeL₃]SO₄ (L = Bipy (8), Phen (9))

Сухой FeCl₂ или FeSO₄·7H₂O (1.2 ммоль) растворяли в 15 мл ацетонитрила, этилового спирта или воды и приливали 10 мл раствора 3.6 ммоль лиганда L в том же растворителе. Наблюдали мгновенное появление ярко красной окраски реакционного раствора (для *phen* окраска раствора оранжево-красная, в случае *bipy* – малиновая). В результате медленного упаривания на воздухе через 5-24 ч из реакционных растворов наблюдали образование кристаллов красного цвета. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продукта составил около 70-85%.

Кристалл 6·EtOH·5H₂O (CCDC 982525) для PCA исследований выделен из реакционного раствора, содержащего FeCl₂ и Phen в этаноле. Кристалл 7·7.5 H₂O (CCDC 982526) выделен из реакционного раствора, содержащего FeSO₄·7H₂O и Bipy в воде.

FeC₃₀H₂₄N₆Cl₂ (6): Вычислено, %: Fe 9.38; C 60.53; H 4.06; N 14.12; найдено, %: Fe 9.40; C 60.55; H 4.10; N 14.14. IR (ν, см⁻¹): ν(CH) 3054w; ν(heterocycle) 1605, 1598, 1583, 1561, 1556w, 1495w, 1457s, 1418, 1370w, 1313, 1250, 1177w, 1160w, 1089w, 1065w, 1040, 1022, 1013w, 992w, 894w, 825, 773, 736; π(CH) 756s.

$\text{FeC}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2$ (**7**): Вычислено, %: Fe 8.37; C 64.79; H 3.62; N 12.59; найдено, %: Fe 8.42; C 64.83; H 3.65; N 12.59. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3052w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1631, 1603w, 1597w, 1514w, 1464s, 1427s, 1412s, 1350, 1343w, 1275w, 1225w, 1208w, 1144w, 1094w, 1043w, 870w, 773; $\pi(\text{CH})$ 848s, 724s.

$\text{FeC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{SO}_4$ (**8**): Вычислено, %: Fe 9.00; C 58.07; H 3.90; N 13.5; найдено, %: Fe 9.03; C 58.01; H 3.94; N 13.45. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3054w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1606, 1598, 1583, 1562, 1556w, 1495w, 1458s, 1418, 1370w, 1312, 1250, 1176w, 1160w, 1089w, 1064w, 1040, 1023, 1013w, 992w, 894w, 825, 773, 736; $\nu(\text{SO}_4)$ 1070s; $\pi(\text{CH})$ 756s;

$\text{FeC}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{SO}_4$ (**9**): Вычислено, %: Fe 8.06; C 62.44; H 3.49; N 12.14; найдено, %: Fe 8.10; C 62.39; H 3.52; N 12.11. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3052w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1629, 1602w, 1597w, 1515w, 1461s, 1427s, 1412s, 1348, 1343w, 1274w, 1225w, 1209w, 1144w, 1094w, 1044w, 870w, 773; $\nu(\text{SO}_4)$ 1077s; $\pi(\text{CH})$ 848s, 724s.

Синтез комплексов железа(III) с лигандами L (L = *phen* и *bipy*) (**10-15**)

$[\text{Fe}_2\text{L}_4\text{Cl}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ (L = **Bipy** (**10**), **Phen** (**11**)). Раствор 1.2 ммолья FeCl_3 растворяли в 15 мл этилового спирта или воды и приливали 10 мл раствора 3.6 ммолья лиганда L в том же растворителе. Наблюдали появление оранжевой окраски реакционного раствора. В результате изотермического упаривания через 24 ч наблюдали образование мелкокристаллического осадка оранжевого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продукта составил 50-65%.

Пригодные для РСА монокристаллы $[\text{Phen}_2\text{ClFe-O-FePhen}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11** · 0.5EtOH · 2H₂O, *CCDC 982527*) и $[\text{Bipy}_2\text{ClFe-O-FeBipy}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10** · 2H₂O) получали непосредственно из реакционных растворов.

$[\text{Fe}_2\text{bipy}_4\text{Cl}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ (**10**): Вычислено, %: Fe 12.49; C 53.72; H 3.61; N 12.53; найдено, %: 12.50; C 53.75; H 3.63; N 12.57. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3058w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1606s, 1600s, 1574w, 1565w, 1495, 1473s, 1443s, 1378, 1315, 1281w, 1247w, 1178, 1059, 1090w, 1062, 1023s, 881w, 789w; $\pi(\text{CH})$ 767s, 733s.

$[\text{Fe}_2\text{phen}_4\text{Cl}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ (**11**): Вычислено, %: Fe 11.28; C 58.21; H 3.26; N 11.31; найдено, %: Fe 11.30; C 58.24; H 3.29; N 11.35. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3051w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1623, 1605w, 1589, 1579, 1515s, 1494, 1463s, 1426s, 1370s, 1340, 1307w, 1227w, 1143, 1104, 1055w, 1036w, 969w, 905w, 779; $\pi(\text{CH})$ 869s, 853s, 834s, 727s.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_2\text{Cl}_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ (**12**: L = *bipy*; **13**: L = *phen*)

Раствор 1.2 ммолья FeCl_3 растворяли в 15 мл ацетонитрила и приливали 10 мл раствора 3.6 ммолья лиганда L в том же растворителе. Наблюдали появление оранжевой

окраски реакционного раствора. В результате изотермического упаривания через 24 ч наблюдали образование мелкокристаллического осадка оранжевого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продуктов **12** и **13** составил 67 и 72%, соответственно.

Кристаллы **12**, подходящие для РСА, получен непосредственно из реакционного раствора. По данным РСА, параметры ячейки полученного монокристалла совпали с параметрами ячейки соединения $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ известного строения [189].

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{bipy}_2\text{Cl}_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ (**12**): Вычислено, %: Fe 16.31; C 42.09; H 2.35; N 8.18; найдено, %: Fe 16.20; C 42.10; H 2.30; N 8.06. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3057w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1605s, 1599s, 1574w, 1566w, 1496, 1473s, 1444s, 1378, 1315, 1281w, 1247w, 1180, 1059, 1090w, 1062, 1023s, 881w, 790w; $\pi(\text{CH})$ 767s, 733s.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{phen}_2\text{Cl}_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ (**13**): Вычислено, %: Fe 17.56; C 37.72; H 2.53; N 8.80; найдено, %: Fe 17.43; C 37.60; H 2.55; N 8.71. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3052w; $\nu(\text{heterocycle})$ 1623, 1605w, 1590, 1580, 1515s, 1495, 1463s, 1425s, 1370s, 1341, 1308w, 1227w, 1143, 1104, 1055w, 1036w, 969w, 904w, 780; $\pi(\text{CH})$ 870s, 853s, 834s, 727s.

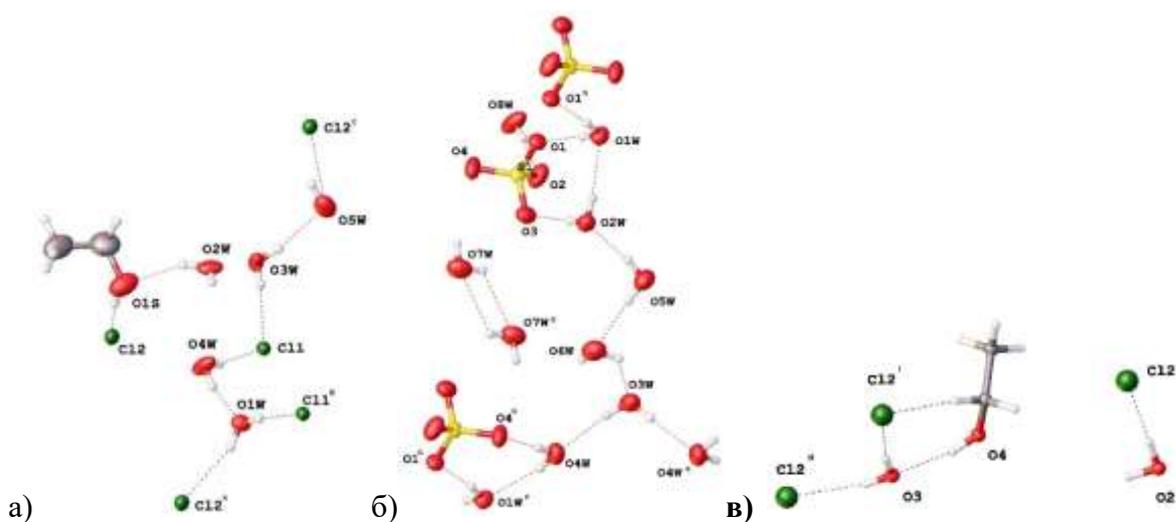
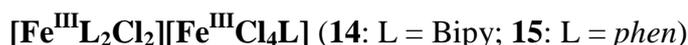


Рис. 173. Фрагменты водородных связей в структурах $7 \cdot \text{EtOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (а), $8 \cdot 7.5 \text{H}_2\text{O}$ (б) и $11 \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в).



Синтез соединений **14** и **15** проведен аналогично синтезу **10** и **11** с использованием 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя. Кристаллы образовывались в реакционном растворе в течение 4 ч. Полученные кристаллы оранжевого цвета отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил 81 и 79%, соответственно.

Кристалл **14** (CCDC 982528), подходящий для РСА, получен из реакционного раствора.

[Fe^{III} Vipry₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄Vipry] (14): вычислено для Fe₂C₃₀H₂₄N₆Cl₆ Fe 12.91; C 49.99; H 2.80; N 9.72; Найдено, %: Fe 12.94; C 50.01; H 2.84; N 9.74. **IR (ν, см⁻¹):** ν(CH) 3057w; ν(heterocycle) 1606s, 1599s, 1574w, 1566w, 1495, 1473s, 1444s, 1378, 1315, 1281w, 1247w, 1179, 1059, 1091w, 1062, 1023s, 880w, 790w; π(CH) 767s, 733s.

[Fe^{III} phen₂Cl₂][Fe^{III}Cl₄phen] (15): Вычислено для Fe₂C₃₆H₂₄N₆Cl₆, %: Fe 14.09; C 45.44; H 3.05; N 10.60; найдено, %: Fe 14.13; C 45.46; H 3.10; N 10.61. **IR (ν, см⁻¹):** ν(CH) 3052w; ν(heterocycle) 1623, 1605w, 1590, 1579, 1515s, 1494, 1463s, 1425s, 1370s, 1341, 1307w, 1227w, 1143, 1104, 1055w, 1036w, 969w, 904w, 779; π(CH) 869s, 853s, 834s, 727s.

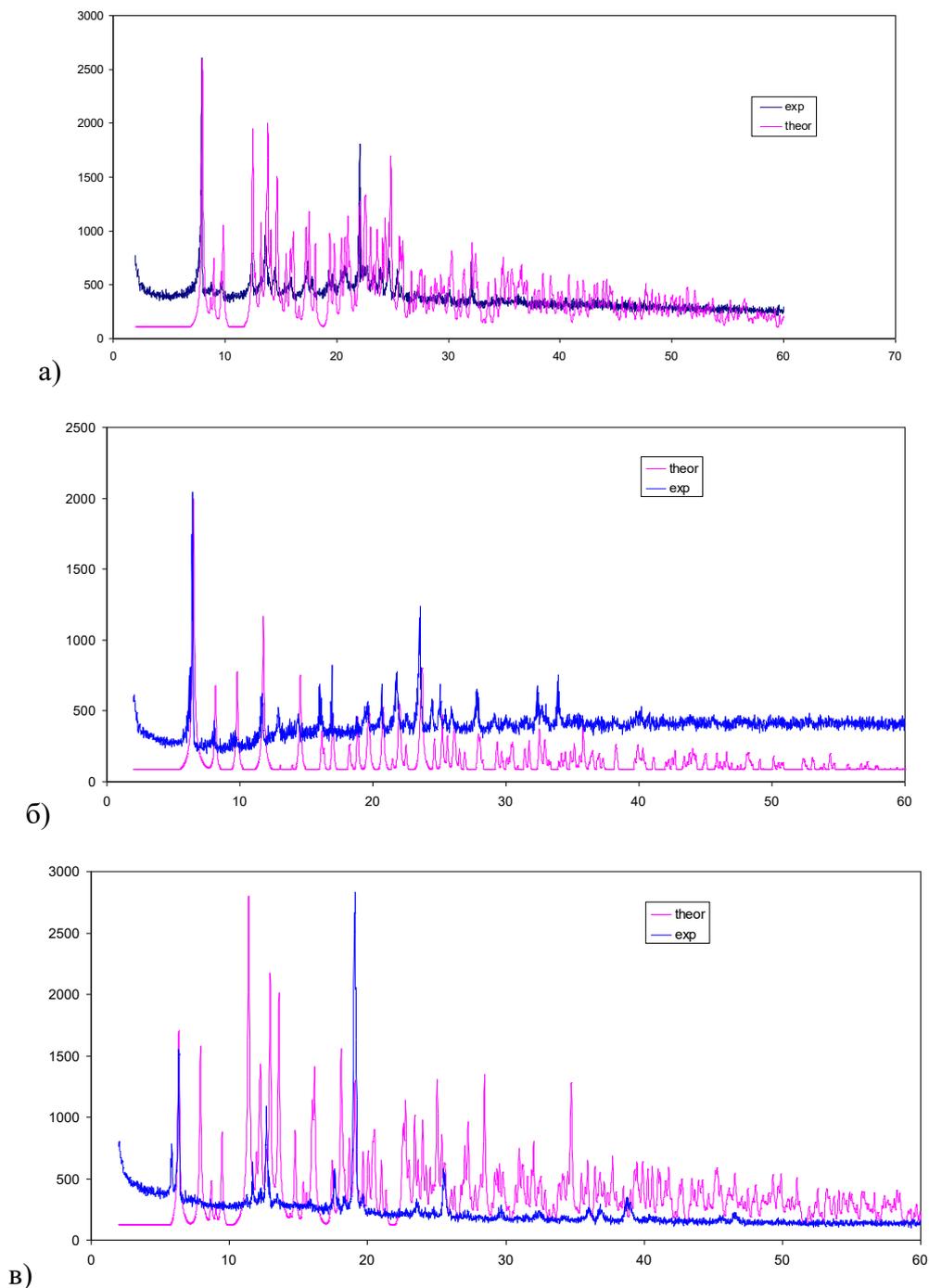


Рис. 174. Рентгенограммы **8** · 7.5 H₂O (а), **11** · 0.5EtOH · 2H₂O (б) и **14** (в).

VI.2.3.3. Синтез комплексов кобальта(II) с Phen

[Co(phen)₂(μ-Cl)₂CoCl₂] (16), [Co₂(phen)₄Cl₂]Cl₂ (17), [Co(Phen)₃]Cl₂ (18).

Твердую соль CoCl₂ (1 ммоль) растворяли в 20 мл ацетонитрила с последующим добавлением раствора 1, 2 или 3 ммоль фенантролина в 5 мл ацетонитрила. Из полученных реакционных смесей были выделены голубой (в течение 5 минут), розовый (в течение 30 мин) и желтый (в течение суток) осадки комплексов **16-18** соответственно. Полученные продукты фильтровали, промывали ацетонитрилом и сушили под вакуумом. Выходы продуктов составили 80-85%.

C₂₄H₁₆N₄Cl₄Co₂ (**16**): С 46.41 (вычислено, %: 46.49); Н 2.51 (2.60); N 8.96 (9.04); Co 18.92 (19.01)%. **IR**: ν(CH) 3051w; ν(phen) 1625w, 1580, 1517s, 1463s, 1425s, 1377, 1224w, 1144, 1104; π(CH) 848s, 726s см⁻¹. **UV/VIS**: λ_{max}: 43 600, 37 000, 34 000, 16 500, 15 000 см⁻¹.
C₄₈H₃₂N₈Cl₄Co₂ (**17**): С 58.72 (вычислено, %: 58.80); Н 3.15 (3.29); N 11.35 (11.43); Co 11.92 (12.02)%. **IR**: ν(CH) 3051w; ν(phen) 1624w, 1576, 1511s, 1458s, 1424s, 1382, 1227w, 1138, 1084, 854s; π(CH) 861s, 734s см⁻¹. **UV/VIS**: λ_{max}: 43 600, 37 000, 34 000, 22 400, 17 000 см⁻¹.
C₃₆H₂₄N₆Cl₂Co (**18**): С 64.37 (вычислено, %: 64.49); Н 3.53 (3.61); N 12.44 (12.53); Co 8.71 (8.79)%. **IR**: ν(CH) 3046w; ν(phen) 1622, 1577w, 1513s, 1463s, 1426s, 1377, 1346, 1224w, 1138, 1099, 864s; π(CH) 854s, 728s см⁻¹. **UV/VIS**: λ_{max}: 44 000, 37 120, 34 000, 22 500 см⁻¹.

Пригодные для PCA монокристаллы **18** · 7.5 H₂O (*CCDC 101683*) получены при перекристаллизации **18** из системы CH₃CN/вода.

VI.2.3.4. Синтез комплекса кобальта(III) [Co(phen)₂Cl₂]NO₃ (19)

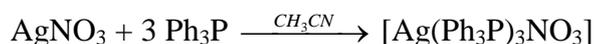
К раствору CoCl₂ (1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли раствор Phen (3 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Раствор (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (1 ммоль) в DMF (5 мл) приливали к полученному реакционному раствору желтого цвета. Изменений цвета реакционного раствора не наблюдали. Бесцветные кристаллы [Ce(phen)₂(NO₃)₃] получены через 48 ч, которые отфильтровывали и исследовали методом PCA. Через 72 ч выпадали коричневые кристаллы [Co(phen)₂Cl₂]NO₃ (**19**), которые отфильтровывали, промывали DMF (2 x 5 мл) и высушивали на воздухе. Выход [Ce(phen)₂(NO₃)₃] и **19** около 40 и 23% по Phen.

Монокристалл **19**·H₂O (*CCDC 101685*), подходящий для PCA, выбирали из кристаллов, выпавших из реакционного раствора.

$C_{24}H_{16}N_5O_3Cl_2Co$ (**19**): C 52.12 (вычислено, %: 52.20); H 2.85 (2.92); N 12.56 (12.68); Co 10.61 (10.67)%. IR, cm^{-1} : $\nu(CH)$ 3057сл; $\nu(phen)$ 1625сл, 1586, 1521с, 1461с, 1432с, 1378, 1226сл, 1095, 1040, 725; $\pi(CH)$ 855с, 716с.

VI.2.3.5. Синтез комплекса серебра(I) с фенантролином $[Ag(PPh_3)_3NO_3]$

Нитрато-трис(трифенилфосфин)серебро(I) $[Ag(PPh_3)_3NO_3]$ (**20**) получали при взаимодействии нитрата серебра (I) (0.1 моль) с трифенилфосфином (0.3 моль) в ацетонитриле. После сливания растворенных в ацетонитриле реагентов наблюдали образование белого осадка в течение 15 минут, который отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (2x10 мл) и высушивали на воздухе. Перекристаллизацией конечного продукта из системы ацетонитрил/бензол получен монокристалл, параметры ячейки которого соответствуют параметра соединения $[Ag(Ph_3P)_3NO_3]$, описанного в литературе [229]. Выход соединения 95%.



VI.2.3.6. Синтез комплексов золота(I) с Ph_3P и золота(III) с $Viру$

Трифенилфосфинзолото(I) $[AuPh_3PCl]$ (**21**) синтезирован по методике, описанной в [226] восстановлением $[H_2AuCl_6]$ избытком трифенилфосфина в этаноле. Полученный белый осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Найдено для **21**: C, 43.91; H, 3.10; Au, 38.77. Вычислено для $C_{18}H_{15}PAuCl$: C, 43.70; H, 3.06; Au, 39.82.

$[AuViруCl_2]BF_4$ (**22**) получали при добавлении к раствору $[H_2AuCl_6]$ в воде эквимольного раствора $Viру$ в ацетонитриле, а затем раствора $NaBF_4$ в воде. Полученный желтый осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Найдено для **22**: C, 23.47; H, 1.41; N, 4.35; Au, 38.49. Вычислено для $C_{10}H_8N_2AuCl_2BF_4$: C, 23.51; H, 1.58; N, 5.48; Au, 38.56; B, 2.12.

VI.3. Методики синтеза комплексов Cu(I), Cu(I,II), Cu(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

VI.3.1. Синтез анионного комплекса $[(Ph_4P)Cu[B_{10}H_{10}]]$ (**23**)

К раствору $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$ (1 ммоль) в ацетонитриле приливали раствор $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ (1 ммоль) в том же растворителе. В течение 4-5 ч наблюдали образование кристаллов, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход около 80%.

C₂₄H₃₀B₁₀CuP (%): Вычислено: С, 55.32; Н, 5.80; В, 20.75. Найдено, %: С, 55.29; Н, 5.72; В, 20.69. **IR** (ν , см⁻¹): ν (CH) 3076w, 3058w; ν (BH) 2497s; ν (BH)_{МНВ} 2379br, 2202br; ν (cycle) 1584, 1484; 1462, 1436s, 1377, 1308, 1189, 1157, 1109s, 1074, 1027; δ (ВВН) 996, 757; π (CH) 747, 684.

Кристалл [(Ph₄P)Cu[B₁₀H₁₀]], подходящий для РСА, отобран из реакционного раствора (*CCDC 890737*).

VI.3.2. Методики синтеза комплексов Cu(I) с анионом [B₁₀H₁₀]²⁻ и лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA, 5NPhen)

Получение комплексов Cu(I) проводили из системы Cu₂B₁₀H₁₀/L/CH₃CN при комнатной температуре (Bipy, 5NPhen, Phen) и температуре, близкой к нулевой (BPA) в боксе в атмосфере азота:



Синтез комплексов: μ^2 -(1-2, 8-9-10)-декагидро-клозо-декаборато-ди((2,2'-бипиридил)-медь(I)), [Cu^I₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀] (24) и μ^2 -(1-2-3,7-8-10)-декагидро-клозо-декаборато-ди((1,10-фенантролин)-медь(I)) [Cu^I₂(Phen)₂B₁₀H₁₀] (25)

К раствору 2.45 г (0.01 моль) [Cu₂B₁₀H₁₀] в 10 мл ацетонитрила при комнатной температуре приливали 3.12 г. (0.02 моль) 2,2'-бипиридила или 3.60 г (0.02 моль) 1,10-фенантролина, растворенного в 10 мл ацетонитрила, (соотношение [Cu₂[B₁₀H₁₀]: L равно 1:2). Наблюдали появление ярко-красной (для Bipy) или темно-бордовой для (o-Phen) окраски реакционного раствора и образование поликристаллического осадка красного цвета соответствующего оттенка. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продуктов **24** и **25** составляет более 80%.

Найдено **24**, %: С 42.65; Н 4.28; N 10.25; Cu 22.03; В 20.81. Вычислено для [Cu^I₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀] %: С 43.08; Н 4.72; N 10.05; Cu 22.79; В 19.39. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν (BH) 2486 см⁻¹, ν (BH)_{МНВ} 2072 см⁻¹, δ (ВВН) 986 см⁻¹; ν (Bipy): 1608, 1593, 1573, 1565, 1483, 1466, 1441, 1376, 1315, 1248, 1168, 1153, 1098, 1058, 1040, 1018, 779, 762, 734 см⁻¹.

Найдено **25**, %: С 47.12; Н 3.95; Cu 21.15; N 8.47; В 17.11. Вычислено для [Cu^I₂(o-Phen)₂B₁₀H₁₀] %: С 47.59; Н 4.33; Cu 20.98; N 9.25; В 17.85. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν (BH) 2488 см⁻¹, ν (BH)_{МНВ} 2071 см⁻¹; δ (ВВН) 1006 см⁻¹, ν (Phen): 1621, 1589, 1573, 1508, 1493, 1422, 1412, 1341, 1219, 1143, 1101, 961, 841, 767, 727 см⁻¹.

Кристаллографические данные для монокристаллов [Cu^I₂(Bipy)₂B₁₀H₁₀] (*CCDC 940613*) и [Cu^I₂(Phen)₂B₁₀H₁₀] (*CCDC 933666*) депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Монокристаллы для РСА получены непосредственно из реакционных растворов.

Синтез μ^2 -(1-2, 7(8)-10)-декагидро-клозо-декаборато- бис(ди(фенантридин)-медь(I)) ди(ацетонитрил) (1-2, 7(8)-10 [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀] (26)

7.16 г (0.04 моль) фенантридина и 2.45 г (0.01 моль) Cu₂B₁₀H₁₀ растворяли в 10 мл ацетонитрила (соотношение [Cu₂[B₁₀H₁₀]] : L равно 1:4), при этом наблюдали изменение бурой окраски реакционного раствора на темно-желтую. Через сутки из раствора выпадали желтые игольчатые кристаллы **26**. Осадок отфильтровывали. Выход соединения **26** составил ~60%.

Найдено **26**, %: Cu 13.21; C 64.; H 4.91; N 5.74; B 11.44. Вычислено для [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀] %: Cu 13.21; C 64.91; H 4.82; N 5.82; B 11.24. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{BH})$ 2528, 2481, 2464 cm^{-1} ; $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$ 2300- 2150 cm^{-1} , $\delta(\text{ВВН})$ 1020 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2235 cm^{-1} ; $\nu(5\text{NPhen})$ 1613, 1583, 1524, 1456, 1443, 1370, 1343, 1242, 1165, 1140, 1102, 1040, 959, 937, 903, 870, 857, 754, 718 cm^{-1} .

Кристаллографические данные для кристалла **26** · 2CH₃CN (*CCDC 818749*) депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Монокристалл для РСА получен непосредственно из реакционного раствора.

Синтез μ^2 -(1-2, 1-4)-декагидро-клозо-декаборато-бис(ди(фенантридин)-медь(I)), 1-2, 1-4 [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀] (27)

Последовательно смешивали растворы (Ph₄P)[B₁₀H₁₁] 1.9 г (0.01 моль), 1.98 г (0.02 моля) CuCl и фенантридина 7.16 г (0.04 моль) в ацетонитриле (соотношение [B₁₀H₁₁]⁻ : Cu⁺ : L = 1 : 2 : 4). Получали желтый раствор, из которого изотермическим упариванием на воздухе в течение суток выделяли призматические кристаллы оливкового цвета. Выход около 75%.

Найдено **27**, %: Cu 13.38; C 64.26; H 4.90; N 5.77; B 11.39. Вычислено для [Cu₂(5NPhen)₄B₁₀H₁₀] %: Cu 13.21; C 64.91; H 4.82; N 5.82; B 11.24. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{BH})$ 2497, 2481 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$ 2386, 2230 cm^{-1} , $\delta(\text{ВВН})$ 1032 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2235 cm^{-1} ; $\nu(5\text{NPhen})$ 1612, 1586, 1526, 1491, 1456, 1444, 1387, 1294, 1280, 1192, 1163, 1138, 1103, 1038, 965, 956, 933, 903, 870, 857, 754, 718 cm^{-1} .

Кристаллографические данные для монокристалла **27** · 0.85CH₃CN (*CCDC 818750*) депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Монокристалл для РСА получен непосредственно из реакционного раствора.

Синтез μ^2 -(1-2, 7-10)-декагидро-клозо-декаборато-ди((2,2'-бипиридиламин)-медь(I)), [Cu₂(BPA)₂B₁₀H₁₀] (28)

Раствор 2.45 г (0.01 моль) [Cu₂[B₁₀H₁₀]] в 10 мл CH₃CN и раствор 3.42 г (0.02 моль) BPA в 10 мл CH₃CN охлаждали в холодильнике и помещали в бокс при температуре,

близкой к нулевой, которая создается за счет испарения жидкого азота. После выдерживания в боксе течение 20 мин растворы сливали, при этом полученный реакционный раствор приобретал насыщенный желтый цвет. В течение последующих 15-20 минут выделялись желтые кристаллы соединения **28**, которые отфильтровывали в боксе. Выход составил 40%.

Найдено **28**, %: Cu 21.29; C 41.12; H 4.45; N 14.17; B 18.63. Вычислено для $[\text{Cu}_2(\text{BPA})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ %: Cu 21.63; C 40.88; H 4.08; N 14.31; B 18.42. ИК (NaCl ваз. масло): $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$ 3247, 3216, 3153 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})$ 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}} \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{BBH})$ 1000 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2121 cm^{-1} , $\nu(\text{гетероцикла})_{\text{BPA}}$ 1640, 1581, 1531, 1469, 1430, 1416, 1375, 1229, 1158, 1011, 909, 864, 768, 734 cm^{-1} .

Монокристалл **28**·2CH₃CN (CCDC 867355) выделен из реакционного раствора.

VI.3.3. Методика синтеза смешанновалентных комплексов Cu(I,II) с анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA)

Получение комплексов Cu(I,II) с анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и лигандами L проводили окислением Cu(I) до Cu(II) в реакционных растворах, содержащих комплексы $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ *in situ*. Реакции проводили в CH₃CN при температуре кипения растворителя (для Bipy, Phen) или при температуре -20°C (для BPA).

Синтез бис(декагидро-клозо-декаборат) три(1,10-фенантролин)-меди(II)-бис(ди(1,10-фенантролин)-меди(I)) $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2]_2\}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$ (**29**) **и декагидро-клозо-декаборат бис(ди(1,10-фенантролин)-меди(I))**, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**30**)

Раствор 2.45 г (0.01 моль) $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ в 15 мл ацетонитрила доводили до кипения ($t = 81^\circ\text{C}$) и приливали 10 мл горячего раствора 3.6 г (0.02 моля) 1,10-фенантролина в ацетонитриле. Наблюдали мгновенное появление темно-бордовой окраски реакционного раствора. Реакционный раствор кипятили в течение 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. В результате изотермического упаривания в течение 1-2 ч формировался кристаллический осадок, который отфильтровывали и высушивали. Конечный продукт содержал смесь кристаллов фиолетового **30** и желтого **29** цветов. Для исследования строения методом РСА кристаллы разделяли механически. Выход **30** составил 55%, **29** - около 10%.

Найдено **29**, %: C 62.15; H 4.79; N 12.89; Cu 11.58; B 10.05. Вычислено для $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(o\text{-Phen})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2]_2\}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2$ %: C 59.75; H 4.54; N 11.61; Cu 11.29; B 12.81. ИК **17** (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{BH})$ 2490, 2442 cm^{-1} , $\delta(\text{BBH})$ 1006 cm^{-1} , $\nu(\text{Phen})$: 1621, 1507, 1423, 1412, 1370, 1221, 1142, 845, 768, 723 cm^{-1} .

Найдено **30**, %: С 59.85; Н 4.74; N 11.81; Cu 13.59; В 11.98. Вычислено для $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{o-Phen})_2]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ %: С 59.67; Н 4.38; N 11.61; Cu 13.15; В 11.19. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{BH})$ 2489, 2442 cm^{-1} , $\delta(\text{BBH})$ 1006 cm^{-1} , $\nu(\text{Phen})$: 1621, 1573, 1507, 1492, 1423, 1412, 1378, 1221, 1142, 845, 768, 723 cm^{-1} .

Кристаллографические данные для кристаллов **29** (CCDC 933665) и **30** · 4CH₃CN (CCDC 933664) депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Монокристаллы для РСА получены непосредственно из реакционного раствора.

Синтез μ^2 -(1-2, 8-10) декагидро-клозо-декаборато-ди((1-2)-декагидро-клозо-декаборатокупрат(I))тетра(μ -гидроксо-(2,2'-бипиридил)-меди(II)),
{[Cu^{II}₄(Vipy)₄(OH)₄][Cu^I₂(B₁₀H₁₀)₃]} (31)

Комплекс синтезирован по методике получения комплексов **29** и **30** при взаимодействии $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ с Vipy при температуре кипения ацетонитрила. В результате изотермического упаривания реакционного раствора на воздухе при комнатной температуре образуется продукт **31**, который выпадает в виде синих кристаллов.

Найдено **31**, %: С 32.95; Н 4.28; N 7.31; Cu 27.13; В 22.98. Вычислено для $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Vipy})_4(\text{OH})_4][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]\}$ %: С 33.63; Н 4.66; N 7.84; Cu 26.69; В 22.70. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{OH})$ 3373 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})$ 2486 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2360, 2144 cm^{-1} , $\delta(\text{BBH})$ 1040 cm^{-1} , $\nu(\text{Vipy})$ 1628, 1579, 1449, 1370, 1227, 1160, 1054, 1002, 910, 762 cm^{-1} .

Кристаллографические данные для кристалла **31** · 4CH₃CN (CCDC 798204) депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Монокристалл для РСА получен непосредственно из реакционного раствора.

Синтез {[Cu^{II}₄(BPA)₄(OH)₄][Cu^I₂(B₁₀H₁₀)₃]} (32)

Раствор $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (0.01 моль) в 10 мл CH₃CN и раствор BPA (0.02 моль) в 10 мл CH₃CN охлаждали в морозильнике (-18°C) в течение 3 ч. Затем растворы сливали, при этом полученный реакционный раствор приобретал насыщенный желтый цвет, в течение часа цвет менялся на бирюзовый. В течение 2-3 ч выделялся осадок бирюзового цвета, который отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил около 40%.

Для **32** найдено, %: Cu 25.55; С 32.19; Н 4.56; N 11.30; В 21.65. Для $\text{Cu}_6(\text{bpa})_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3$ вычислено, %: Cu 25.61; С 32.27; Н 4.74; N 11.29; В 21.79. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{OH})$ 3324 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3247, 3216, 3153 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})$ 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2350-2230 cm^{-1} , $\delta(\text{BBH})$ 1020 cm^{-1} , $\nu(\text{BPA})$ 1600-762 cm^{-1} .

IV.3.4. Методики синтеза комплексов Cu(II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и лигандами L (L = **Віру**, **Phen**, **ВРА**, NH_3)

Синтез комплексов меди(II) с лигандами L = **Віру**, **Phen** проводили по методике VI.3.3 при взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с двукратным избытком лигандов L (L = **Віру**, **Phen**) и последующим добавлением в реакционный раствор диметилсульфоксида (DMSO) или *N,N*-диметилформамида (DMF) в соотношении ($CH_3CN : DMSO$ или $CH_3CN : DMF = 1 : 1$). Наблюдали постепенное изменение окраски реакционного раствора с красной на зеленую. В результате изотермического упаривания на воздухе формировались кристаллические осадки искомым соединений. Осадки разных оттенков зеленого цвета отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Синтез $[Cu_4(Віру)_4(OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2]$ (**33**)

Комплекс **33** синтезировали по методике VI.3.4 из раствора, содержащего $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с двукратным избытком **Віру** с последующим добавлением в реакционный раствор DMSO, соотношение $CH_3CN : DMSO = 1 : 1$.

Найдено **33**, %: Н 5.26; С 40.15; N 8.68; Cu 20.8; В 17.93. Вычислено для $[(Cu^{II})_4(Віру)_4(OH)_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2]$, %: Н 5.12; С 39.45; N 8.36; В 16.14; Cu 18.97. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(OH)$ 3483 ~3260 cm^{-1} , $\nu(BH)$ 2475, 2451, 2393 cm^{-1} , $\delta(BBH)$ 970 cm^{-1} , $\nu(S=O)$ 1026 cm^{-1} , $\nu(Віру)$ 1610, 1600, 1574, 1446, 1411, 1378, 1319, 1248, 1170, 1105, 1034, 973, 964, 913, 767, 730 cm^{-1} .

Монокристаллы **33** (CCDC 831704), пригодные для РСА, получены непосредственно из реакционного раствора.

$[Cu_2(Phen)_4(CO_3)][B_{10}H_{10}]$ (**34**, **35**)

Комплекс $[Cu_2(Phen)_4(CO_3)][B_{10}H_{10}]$ синтезирован в виде двух конформационных изомеров, различающихся конфигурацией мостиковой CO_3 -группы. Комплексы **34** с *анти*, *анти*-конфигурацией CO_3 -группы и **35** с *анти*, *син*-конфигурацией синтезировали по методике VI.3.4 из раствора, содержащего $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с двукратным избытком **Phen** с последующим добавлением в реакционный раствор DMF (**34**) или DMSO (**35**), соответственно.

Найдено **34**, %: Н 2.68; С 56.53; N 10.69; Cu 12.20; В 10.40. Найдено **35**, %: Н 2.71; С 56.81; N 10.51; Cu 12.18; В 10.37. Вычислено для $[Cu_2(Phen)_4(CO_3)][B_{10}H_{10}]$, %: Н 2.89; С 56.23; N 10.71; Cu 12.15; В 10.34. ИК **34** (NaCl, cm^{-1}): $\nu(CH)_{Phen}$ 3056; $\nu(BH)$ 2472; $\delta(BBH)$ 999; $\nu(C=O)_{DMF}$ 1648; $\nu(C=O)_{CO_3}$ 1460; $\nu(Phen)$ 1610, 1602, 1568, 1498, 1447, 1416, 1378, 1318, 1251, 1163, 1106, 1063, 1031, 1018, 966, 899; $\pi(CH)$ 770. ИК **35** (NaCl, cm^{-1}): ~ 3400;

$\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$ 3070; $\delta(\text{HOH})$ 1647; $\nu(\text{BH})$ 2450; $\delta(\text{BBH})$ 957; 1463; $\nu(\text{SO})_{\text{DMSO}}$ 1021; $\nu(\text{Phen})$ 1627, 1608, 1586, 1519, 1495, 1427, 1377, 1340, 1224, 1146, 1107, 845; $\pi(\text{CH})$ 723.

Кристаллографические данные для кристаллов 34 · 4DMF (*CCDC 947668*) и 35 · 2.5DMSO · 2H₂O (*CCDC 947667*) депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Монокристаллы для PCA получены непосредственно из реакционных растворов. Комплекс **34** был также получен по реакции обмена при взаимодействии эквимольных количеств предварительно полученного комплекса [(Cu^{II}(Phen)₄(CO₃)]Cl₂ (**2**) с *анти,анти*-конфигурацией карбонатной группы и соли (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] в DMF. Монокристалл 34 · 3.5DMF · 1.25H₂O (*CCDC 1041211*) получен из реакционного раствора.

Декагидро-клозо-декаборато-ди(μ^2 -гидроксо-(2,2'-бипиридил)-медь(II)),
[Cu^{II}₂(Vipy)₂(OH)₂(B₁₀H₁₀)] (36)

Комплекс **36** синтезирован по методике VI.3.3 из раствора, содержащего *in situ* [Cu₂(Vipy)₂B₁₀H₁₀], с последующим добавлением в реакционный раствор DMF, соотношение CH₃CN : DMF = 1 : 1.

Монокристалл 36, подходящий для PCA, получен непосредственно из реакционного раствора.

Найдено **36**, %: Н 4.98 С 42.15 N 9.65 Cu 22.15 В 18.21. Вычислено для [Cu^{II}₂(Vipy)₂(OH)₂(B₁₀H₁₀)] %: Н 4.68; С 41.78; N 9.28; Cu 21.05; В 17.91. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{OH})$ 3496 см⁻¹ $\nu(\text{BH})$ 2501, 2472, 2425 см⁻¹, $\delta(\text{BBH})$ 1020 см⁻¹, $\nu(\text{Vipy})$ 1609, 1601, 1495, 1472, 1447, 1370, 1311, 1253, 1175, 1158, 1126, 1033, 900, 856, 766, 732 см⁻¹.

Декагидро-клозо-декаборато-ди(μ^2 -гидроксо-(2,2'-бипиридиламил)-медь(II)),
[Cu^{II}₂(BPA)₂(OH)₂(B₁₀H₁₀)] (37)

К раствору [Cu₂[B₁₀H₁₀]] (0.01 моль) в 10 мл CH₃CN при комнатной температуре на воздухе приливали BPA (0.02 моль), растворенный в 10 мл CH₃CN. Реакционный раствор мгновенно приобретал интенсивный желтый цвет. В течение нескольких секунд окраска раствора изменялась в последовательности: желтая → бирюзовая → синяя → зеленая. Спустя 10-15 минут, выделялся кристаллический осадок темно-зеленого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продукта около 50%.

Монокристалл 37 (*CCDC 867354*), пригодный для PCA, отбирали непосредственно из реакционного раствора.

Найдено **37**, %: Cu 20.87; С 38.96; Н 5.15; N 13.98; В 17.85. Вычислено для [Cu^{II}₂(BPA)₂(OH)₂B₁₀H₁₀] %: Cu 20.44; С 38.64; Н 4.86; N 13.52; В 17.39. ИК **7** (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{OH})$ 3466, 3317 см⁻¹, $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$ 3258, 3219, 3149 см⁻¹, $\nu(\text{BH})$ 2489, 2457, 2447, 2416, 2406 см⁻¹, $\nu(\text{BPA})$ 1641, 1590, 1528, 1483, 1236, 1165, 1065, 1013, 785 см⁻¹.

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]_n$ (38)

К раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (0.01 моль) в DMF (10 мл) приливали водный раствор голубого цвета, содержащий $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 моль) и трехкратный избыток фенантролина (0.03 моль). Наблюдали мгновенное образование кристаллов зеленого цвета с количественным выходом по бору.

Найдено, %: С, 52.87; Н, 4.50; N, 10.45; Cu, 11.62; В, 19.79. Вычислено для $\text{CuC}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{B}_{10}$: С, 53.17; Н, 4.83; N, 10.33; Cu, 11.72; В 19.94. ИК (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3054; $\nu(\text{BH})$ 2502, 2433; $\delta(\text{BBH})$ 1004; $\nu(\text{phen})$ 1600-700; $\pi(\text{CH})$ 842, 725.

Монокристаллы 38 (CCDC 1041195), структура которых установлена методом РСА, отобраны из реакционного раствора.

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_4]$ (39)

К раствору, содержащему $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (0.1 ммоль) в ацетонитриле, приливали водный раствор CuSO_4 (0.1 ммоль) и водный раствор аммиака (10 мл) в избытке. Наблюдали газовыделение и кристаллов 39· H_2O голубого цвета, пригодных для РСА. Выход 50% по меди.

Найдено 39, %: Н 5.72, N 16.24, Cu 18.22, В 12.41. Вычислено для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_4]$, %: Н 5.88; N 16.34; Cu 18.53; В 12.61. ИК (ваз. масло): (NH) 3336, $\nu(\text{OH})$ 3538, 3415, $\nu(\text{BO})$ ~1420, $\delta(\text{NH}_3)$ 1700 cm^{-1} .

IV.3.4. Методики синтеза моноядерных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и лигандами L (L = $\text{B}i\text{r}u$, NH_3)

Додекахлоро-клозо-додекаборат тетрааммин-бис(ацетонитрил)меди(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (40)

К раствору, содержащему $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (0.1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл), приливали раствор, содержащий CuSO_4 (0.1 ммоль) в воде (5 мл) и водный раствор аммиака (10 мл). Наблюдали мгновенное выпадение осадка синего цвета и газовыделение. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход не превышает 50%.

Монокристалл 40 (CCDC 1509740), пригодный для РСА, выделен непосредственно из реакционного раствора.

Найдено 40, %: Н 2.68, С 7.10, N 12.42, Cu 9.39, В 15.98. $\text{CuC}_4\text{H}_{18}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$: вычислено, %: Cu, 9.39; С, 45.94; Н, 12.42; N, 10.72; В, 8.27. Найдено, %: Cu, 9.27; С, 46.01; Н, 12.52; N, 10.65; В, 8.18. ^{11}B NMR ($[d_7]\text{DMF}$): $\delta = 4.35$ (2В, s, B_{ap}); -2.68 (8В, s, B_{eq}). ИК, cm^{-1} : $\nu(\text{NH})$ 3346, 3270, 3180; $\nu(\text{BCl})$ 1160, 1005, 847; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2304, 2269.

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bipy})_3][\text{An}]$ ($\text{An} = [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ (**41**) или $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ (**42**))

К раствору, содержащему $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{An}]$ ($\text{An} = [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ или $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) (0.1 ммоль) в ацетонитриле, приливали водный раствор, содержащий CuSO_4 (0.1 ммоль) и трехкратный избыток Bipy (0.3 ммоль). В течение 24 ч образовывался осадок синего цвета, который отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил около 80%.

Найдено для **41**, %: Cu, 6.31; C, 36.02; H, 2.32; N, 8.37; B, 10.72. ^{11}B NMR ($[d_7]\text{DMF}$): $\delta = 4.17$ (2B, s, B_{ap}); -2.48 (8B, s, B_{eq}). Вычислено для $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, %: $\text{CuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$: Cu, 6.39; C, 36.22; H, 2.43; N, 8.45; B, 10.87. IR, cm^{-1} : $\nu(\text{BCl})$ 1158, 1004, 845; $\nu(\text{Bipy})$ 1600, 1594, 1574, 1559, 1490, 1471, 1352, 1314, 1246, 1171, 1159, 1102, 1062, 971, 737, 652; $\pi(\text{CH})$ 778.

41·2Bipy: $\text{CuC}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$: Найдено, %: Cu, 4.86; C, 45.94; H, 3.08; N, 10.72; B, 8.27. Вычислено, %: Cu, 4.87; C, 46.01; H, 3.02; N, 10.65; B, 8.19. ^{11}B NMR ($[d_7]\text{DMF}$): $\delta = 4.21$ (2B, s, B_{ap}); -2.53 (8B, s, B_{eq}). IR, cm^{-1} : $\nu(\text{BCl})$ 1160, 1004, 845; $\nu(\text{Bipy})$ 1606, 1600, 1582, 1575, 1495, 1463, 1426, 1400, 1340, 1307, 1250, 1226, 1147, 1105, 1030, 845, 832; $\pi(\text{CH})$ 765, 748.

Найдено **42**, %: H 5.43, C 47.12, N 10.88, Cu 8.39, B 28.04. Вычислено для $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$, %: H 5.52; C 47.01; N 10.96; Cu 8.29; B 28.21. ИК: $\nu(\text{BH})$ 2530, 2502; $\nu(\text{Bipy})$ 1602, 1570, 1488, 1469, 1372, 1247, 1175, 1158, 1100, 1060, 1025, 975, 875, 822, 731, 674; $\pi(\text{CH})$ 768.

Монокристаллы **41** · 2CH₃CN (CCDC 1509737) получены из реакционного раствора, монокристаллы **41**·2Bipy (CCDC 1509738) получены при проведении реакции в DMF.

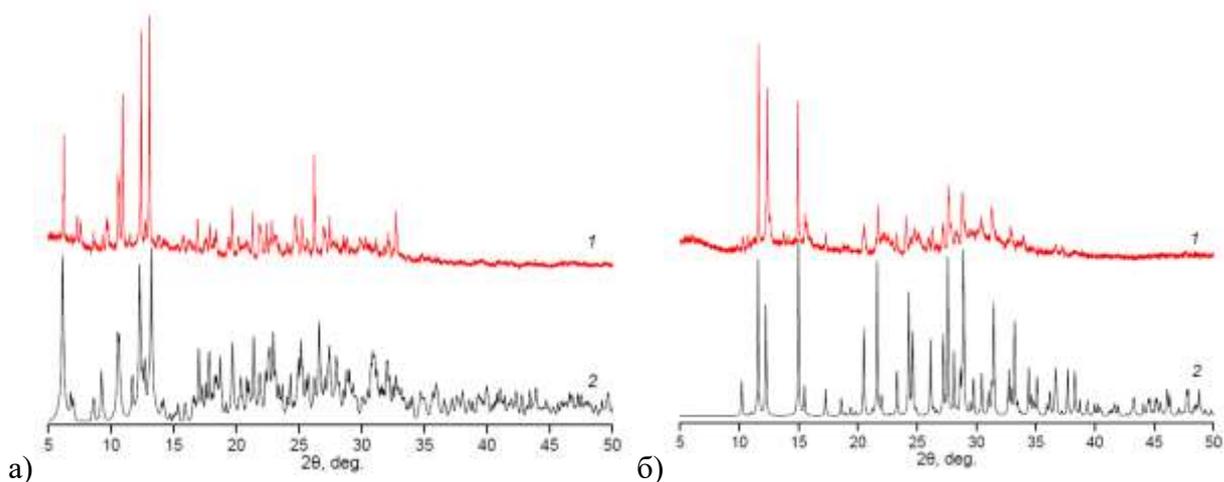


Рис. 175. Данные РФА комплексов **41** · 2CH₃CN (а) и **40** (б): 1 – эксперимент, 2 – теоретические данные.

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**43**) и $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**44**)

К раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{An}]$ ($[\text{An}] = [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ или $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) (1 ммоль) в 10 мл ацетонитрила или DMF при интенсивном перемешивании насыпали твердый CuCl (1 ммоль). К полученному раствору желтого цвета приливали раствор Bipy (2 ммоль) в ацетонитриле. Наблюдали мгновенное изменение реакционного раствора на зеленый. Из полученного реакционного раствора кристаллы **44** образовывались в течение 5 минут, кристаллы **43** в течение суток.

$[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**43**): $\text{Cu}_2\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{B}_{20}$: Найдено: Cu, 12.72; C, 48.68; H, 5.04; N, 11.22; B, 21.83. Вычислено: Cu, 12.89; C, 48.72; H, 5.11; N, 11.36; B, 21.92. **IR**, cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$ 2531, 2505; $\nu(\text{Bipy})$ 16010, 1595, 1575, 1557, 1490, 1470, 1352, 1314, 1246, 1171, 1159, 1102, 1061, 972, 737, 652; $\pi(\text{CH})$ 778.

$[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ (**44**): $\text{Cu}_2\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}_{10}\text{Cl}_{12}$: Найдено: Cu, 9.89; C, 37.38; H, 2.51; N, 8.72; B, 8.41. Вычислено: Cu, 9.87; C, 37.09; H, 2.62; N, 8.65; B, 8.40. **IR**, cm^{-1} : $\nu(\text{BCl})$ 1158, 1004, 845; $\nu(\text{Bipy})$ 1600, 1594, 1574, 1559, 1490, 1471, 1352, 1314, 1246, 1171, 1159, 1102, 1062, 971, 737, 652; $\pi(\text{CH})$ 778.

Монокристаллы **44** · 2DMF (*CCDC 1509739*) и **43**, подходящие для PCA, были отобраны из соответствующих реакционных растворов.

VI.4. Методики синтеза комплексов Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) с кластерными анионами бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$

VI.4.1. Моноядерные комплексы Fe(II), Co(II), Mn(II) с азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA) и анионами $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$

Раствор 1.2 ммоль MCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+}) (1.2 ммоль) растворяли в 15 мл ацетонитрила или DMF. К полученному раствору приливали раствор 1.2 ммоль $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{An}]$ ($[\text{An}] = [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) в 10 мл воды или ацетонитрила или DMF и растворенный в ацетонитриле или DMF трехкратный избыток лиганда L (3.6 ммоль). Реакционный раствор становился окрашенным (красный для Fe, желтый для Co, Ni и Mn). В течение 5-24 ч наблюдали образование окрашенных кристаллов, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединений составил 70-90%.

$[\text{Fe}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**45**): вычислено для $\text{FeC}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{B}_{10}$, %: Fe 8.69; C 56.07; H 5.33; N 13.08; B 16.82; найдено: Fe 8.73; C 56.10; H 5.35; N 13.09; B 16.87. **IR** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 3104w, 3059; $\nu(\text{BH})$ 2478, 2426; $\nu(\text{Bipy})$ 1602, 1464s, 1444, 1424, 1378, 1313, 1278w, 1250w, 1170w, 1158, 1125w, 1118w, 1083w, 894w, 825, 735; $\pi(\text{CH})$ 773s; $\delta(\text{BBH})$ 1057. **$^{11}\text{BNMR}$** (DMF-d7): δ -1.56 (2B, d, J = 142; B1, B10), -29.74 (8B, d, J = 130; B2-B9).

[Fe(Phen)₃][B₁₀H₁₀] (46): найдено, %: Н 4.72, С 60.41, N 11.68, Fe 7.85, В 15.04. Вычислено для FeC₃₆H₃₄N₆B₁₀, %: Н 4.80, С 60.50, N 11.76, Fe 7.79, В 15.10; **IR:** ν(CH) 3054; ν(BH) ~ 2445br; ν(Phen) 1630w, 1602w, 1578w, 1514w, 1464s, 1428s, 1412w, 1370s, 1313w, 1224w, 1208w, 1147w, 1097w, 771w; π(CH) 842s, 724s; δ(BBH) 1057. **¹¹B NMR** (DMF-d₇): δ -1.79 (2 В, d, J = 145; В1, В10), -29.77 (8В, d, J = 130; В2-В9).

[Co(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] (47): Найдено, %: Н 5.18, С 55.72, N 12.91, Со 9.09, В 16.58. Вычислено для [Co(Bipy)₃][B₁₀H₁₀], %: Н 5.31; С 55.81; N 13.02; Со 9.13; В 16.74. **ИК:** ν(BH) 2471, 2432; ν(Bipy) 1600-700 см⁻¹.

[Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] (48): C₃₆H₃₄N₆B₁₀Co: С 60.15 (вычислено, %: 60.24); Н 4.68 (4.77); N 11.63 (11.71); В 14.93 (15.06); Со 8.17 (8.21)%. **IR:** ν(CH) 3052w; ν(BH) 2468, 2437; ν(Phen) 1625, 1581w, 1519s, 1462s, 1427s, 1377, 1342w, 1224w, 1143w, 1103, 861s; δ(BBH) 1009; π(CH) 844s, 727s см⁻¹. **UV/VIS:** λ_{max}: 44 000, 36 640, 34 000, 28 000 - 22 000 см⁻¹.

[Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] (49): Найдено, %: Н 2.30, С 36.30, N 8.42, Fe 5.39, В 10.88. Вычислено для [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀], %: Н 2.45; С 36.51; N 8.51; Fe 5.66; В 10.95. **ИК:** ν(BCl) 1159, 1003; δ(BBCl) 841; ν(Bipy) 1600-700 см⁻¹.

[Fe(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] (50): Найдено, %: Н 2.21; С 40.77; N 7.84; Fe 5.14; В 10.17. Вычислено для C₃₆H₂₄N₆B₁₀Cl₁₀Fe: Н 2.28; С 40.83; N 7.94; Fe 5.27; В 10.21. **ИК:** ν(BCl) 1157, 1007; δ(BBCl) 845; ν(Phen) 1600-700 см⁻¹.

[Co(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] (51): C₃₆H₂₄N₆B₁₀Cl₁₀Co: С 40.69 (вычислено, %: 40.71); Н 2.10 (2.28); N 7.83 (7.91); В 10.01 (10.18); Со 5.42 (5.55)%. **IR:** ν(CH) 3054w; ν(phen) 1625, 1579w, 1517s, 1462s, 1425s, 1377, 1342w, 1224w, 1144w, 1104, 862s; ν(BCl) 1145, 1003; π(CH) 842s, 727s см⁻¹. **UV/VIS:** λ_{max}: 43 500, 36 700, 34 000, 22 000 см⁻¹.

[Co(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] (52): Найдено, %: Н 2.31, С 36.24, N 8.40, Со 5.69, В 10.84. Вычислено для [Co(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀], %: Н 2.44; С 36.39; N 8.49; Со 5.95; В 10.92. **ИК:** ν(BCl) 1143, 1005; ν(Bipy) 1600-700 см⁻¹.

[Fe(Bipy)₃][B₂₀H₁₈] (53): Найдено, %: Н 5.50, С 47.35, N 10.91, Fe 7.27, В 28.29. Вычислено для [Fe(Bipy)₃][B₂₀H₁₈], %: Н 5.58; С 47.49; N 11.08; Fe 7.36; В 28.50. **ИК:** ν(BH) 2524, 2497; ν(Bipy) 1601, 1595, 1568, 1445, 1390, 1313, 1242, 1158, 1064, 1006, 964, 892, 725, 692; π(CH) 766 см⁻¹.

[Fe(Phen)₃][B₂₀H₁₈] (54): Найдено, %: Н 5.01; С 51.94; N 10.04; Fe 6.62; В 25.87. Вычислено для C₃₆H₄₂N₆FeB₂₀, %: Н 5.10; С 52.04; N 10.12; Fe 6.72; В 26.02. **ИК:** ν(BH) 2525, 2492; ν(Phen) 1618, 1585, 1438, 1360, 1372, 1350, 1338, 1245, 1140, 1004, 860, 734, 670; π(CH) 840, 728 см⁻¹.

[Co(Bipy)₃][B₂₀H₁₈] (55): Найдено, %: Н 5.50, С 47.25, N 11.00, Co 7.69, В 28.19. Вычислено для [Co(Bipy)₃][B₂₀H₁₈], %: Н 5.56; С 47.30; N 11.03; Co 7.74; В 28.38. **ИК:** ν(BH) 2535, 2499; ν(Bipy) 1608, 1590, 1572, 1485, 1325, 1242, 1150, 1058, 968, 899, 734, 690; π(CH) 776 см⁻¹.

[Co(Phen)₃][B₂₀H₁₈] (56): Найдено, %: Н 5.01; С 51.74; N 10.00; Co 6.93; В 25.88. Вычислено для C₃₆H₄₂N₆CoB₂₀, %: Н 5.08; С 51.85; N 10.08; Co 7.07; В 25.93. **ИК:** ν(BH) 2528, 2499; ν(Phen) 1626, 1580, 1425, 1360, 1342, 1306, 1223, 1146, 1104, 869, 772, 670; π(CH) 842, 725 см⁻¹.

[Mn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] (57): Найдено, %: Н 5.37, С 56.07, N 14.72, Mn 8.49, В 16.81. Вычислено для [Mn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀], %: Н 5.34; С 56.15; N 13.10; Mn 8.56; В 16.85. **ИК:** ν(BCl) 1158, 1004; ν(Bipy) 1600-700 см⁻¹.

[Mn(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] (58): Найдено, %: Н 2.37, С 36.47, N 8.50, Mn 5.49, В 10.88. Вычислено для [Mn(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀], %: Н 2.45; С 36.54; N 8.52; Mn 5.57; В 10.96. **ИК:** ν(BH) 2486, 2446; δ(BBH) 1016; ν(Bipy) 1600, 1594, 1574, 1559, 1490, 1471, 1352, 1314, 124, 1171, 1159, 1102, 1062, 971, 737, 652; π(CH) 778 см⁻¹.

[Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] (59): Найдено, %: Н 5.37, С 43.08, N 15.02, В 19.61. Вычислено для C₂₀H₃₂N₆FeO₂B₁₀, %: Н 5.84; С 43.48; N 15.21; В 19.57. **ИК:** ν(BH) 2437, 2446; δ(BBH) 1010; ν(NH) 3250, 3166; ν(OH) 3571, 3472; ν(BPA) 1600-700 см⁻¹.

[Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀Cl₁₀] (60): Найдено, %: Н 5.36, С 26.81, N 9.23, В 11.87. Вычислено для C₂₀H₂₂N₆FeO₂B₁₀Cl₁₀, %: Н 2.47; С 26.78; N 9.37; В 12.05. **ИК:** ν(BCl) 1145, 1002; ν(NH) 3248, 3164; ν(OH) 3570, 3467; ν(BPA) 1600-700 см⁻¹.

Монокристаллы соединений **[Fe(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] (45)**, **[Fe(Phen)₃][B₁₀H₁₀] · 3DMF (46 · 3DMF, CCDC 982529)**, **[Co(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] (47)**, **[Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] (48, CCDC 101680)**, **[Fe(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] · 0.88CH₃CN·0.12H₂O (49 · 0.88CH₃CN·0.12H₂O, CCDC 1545070)**, **[Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀]·2Bipy·CH₃CN (49·2Bipy·CH₃CN, 1545071)**, **{[Fe(Bipy)₃]₂[B₁₀Cl₁₀]₂}·2.25CH₃CN (49·2.25CH₃CN, CCDC 1545072)**, and **[Fe(Bipy)₃]₃[B₁₀Cl₁₀]₃·2CH₃CN·H₂O (49·2CH₃CN·H₂O, CCDC 1545072)**, **[Co(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2 CH₃CN, (51 · 2 CH₃CN, CCDC 101682)**, **[Co(Phen)₃][B₂₀H₁₈] (56)**, **[Mn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] (57)**, **[Mn(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] (58)**, **[Fe(BPA)₂(H₂O)₂][B₁₀H₁₀] · 3 H₂O (59 · 3 H₂O)** получены из реакционных растворов. Кристалл **[Fe(Bipy)₃][B₂₀H₁₈] · Bipy · 2CH₃CN (53 · Bipy · 2CH₃CN)**, подходящий для РСА, получен при перекристаллизации **53** из раствора Bipy в ацетонитриле. Кристаллографические данные для ряда кристаллов депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номера CCDC указаны.

VI.4.2. Биядерные комплексы кобальта(II) и марганца(II) $[\text{Co}_2(\text{Phen})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**61**), $[\text{Co}_2(\text{Phen})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**62**) и $[\text{Mn}_2(\text{Bipy})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**63**)

Твердую соль CoCl_2 или MnCl_2 (2 ммоль) растворяли в ацетонитриле (10 мл) и приливали к раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ или $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Затем к полученному раствору приливали раствор лиганда L (4 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) или диметилформамиде. В течение 1-3 ч из реакционных растворов выпадали кристаллы целевых комплексов розового (**61**, **62**) или желтого (**63**) цветов. Кристаллы отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход соединений около 80%.

$[\text{Co}_2(\text{Phen})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**61**): $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}_{10}\text{Cl}_{12}\text{Co}_2$: C 41.90 (вычислено, %: 42.01); H 2.26 (2.35); N 8.11 (8.17); B 7.69 (7.88); Co 8.54 (8.59)%. ИК: $\nu(\text{CH})$ 3051w, $\nu(\text{phen})$ 1625w, 1581w, 1517s, 1462s, 1424s, 1377, 1223w, 1144w, 1104, 851s; $\nu(\text{BCl})$ 1147, 1003; $\pi(\text{CH})$ 842s, 726s cm^{-1} . UV/VIS: λ_{max} : 43 080, 36 050, 34 000, 22 700, 17 000 cm^{-1} .

$[\text{Co}_2(\text{Phen})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**62**): Найдено, %: H 4.30; C 50.31; N 9.63; B 18.79. Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{B}_{20}\text{Cl}_2\text{Co}_2$, %: H 4.41; C 50.40; N 9.80; B 18.90. ИК: $\nu(\text{BH})$ 2525, 2493; $\nu(\text{CH})$ 3052; $\nu(\text{Phen})$ 1600-700 cm^{-1} .

$[\text{Mn}_2(\text{Bipy})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**63**): Найдено, %: C, 37.75; H, 2.44; N, 8.79; B, 8.41; Mn, 8.69. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}_{10}\text{Mn}_2\text{Cl}_{12}$: C, 37.88; H, 2.54; N, 8.84; B, 8.52; Mn, 8.66. ИК: $\nu(\text{BCl})$ 1158, 1004 cm^{-1} ; $\nu(\text{Bipy})$ 1600-700 cm^{-1} .

Кристаллы **61** · CH_3CN , **62** · CH_3CN и **63** · $2\text{CH}_3\text{CN}$ получены из реакционных растворов. Кристаллографические данные для **61** · CH_3CN депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 101684).

VI.4.3. Комплексы Ni(II) с азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA, DAB) и клозо-декаборатным анионом

Раствор NiCl_2 (1 ммоль) в воде (5 мл) приливали к раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Затем к полученному раствору приливали раствор лиганда L (3 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) или диметилформамиде. В течение суток из реакционных растворов выпадали окрашенные кристаллы комплексов (**64** и **65** желтые, **66** коричневые, **67** сиреневые). Выход соединений более 80% по бору. В случае DAB и BPA после выделения окрашенных целевых комплексов из реакционного раствора наблюдается выпадение бесцветных кристаллов непрореагировавшего лиганда L (DAB или BPA).

Соединение **68** желтого цвета получено по методике, соответствующей получению соединения **64**, при эквимольном соотношении исходных реагентов $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, $NiCl_2$ и Phen. Выход составил 78%.

Таблица 11. Данные элементного анализа синтезированных комплексов никеля

Соединение	С, %		Н, %		N, %		В, %	
	Найд	Выч	Найд	Выч	Найд	Выч	Найд	Выч
$[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ (64)	55.74	55.83	5.25	5.31	12.91	13.02	16.69	16.75
$[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ (65)	60.21	60.26	4.73	4.78	11.64	11.74	15.02	15.07
$[Ni(DAB)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]$ (66)	33.41	33.58	6.94	7.05	13.00	13.05	25.09	25.19
$[Ni(BPA)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]$ (67)	43.20	43.26	5.74	5.81	15.10	15.13	19.40	19.47
$(Et_3NH)[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}]_{1.5}$ (68)	52.72	52.81	8.14	8.25	11.89	11.97	19.72	19.80

Таблица 12. Максимумы некоторых полос поглощения в ИК-спектрах комплексов никеля(II) с лигандами Bipy, Phen, BPA, DAB и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, ν cm^{-1}

Соединение	$\nu(BH)$	$\nu(NH)$	$\nu(OH)$
$[Ni(DAB)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]$ (66)	2472	3275, 3216	3506
$[Ni(BPA)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]$ (67)	2438	3250, 3165	3574, 3471
$[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ (64)	2475, 2431	-	-
$[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ (65)	2513, 2499, 2458, 2445	-	-
$(Et_3NH)[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}]_{1.5}$ (68)	2475	3117	-

Таблица 13. Геометрические характеристики водородных связей в структурах **64-68**

$D-H...A$	Симметрическое преобразование атома A	d (H...A), Å	d (D...A), Å	Угол DHA, град
64 · 3CH ₃ CN · 0.5H ₂ O				
C(9)-H(9A)...N(3)	1/3-x, 2/3-y, 2/3-z	2.65	3.254(3)	122
C(10)-H(10A)...N(3)	1/3-x, 2/3-y, 2/3-z	2.60	3.244(2)	126
C(8)-H(8A)...O(1)	1-x+y, 1-x, z	2.34	3.178	146
65 · 4DMF · 0.32H ₂ O				
C(58)-H(58A)...O1	1-x, 1-y, -z	2.25	3.087(6)	147
C(56)-H(56A)...O(2)	-x, 1-y, -z	2.40	3.186(6)	140
C(70)-H(70A)...O(2)	x, y, z	2.29	3.127(5)	147
66 · H ₂ O				
O(2)-H(3w)...O(3)	x, y, z	1.98(3)	2.7944(18)	158(2)
N(2)-H(3N)...O(3)	x, y, z	2.23(2)	2.9629(19)	146.5(18)
67 · 3H ₂ O				
O(1)-H(11)...O(4)	x, y, z	1.94(3)	2.751(3)	161(3)
O(2)-H(21)...O(4)	x, y, z	2.05(3)	2.761(3)	136(2)
O(3)-H(31)...O(5)	x, y, z	1.64(3)	2.698(3)	171(2)
O(4)-H(41)...O(3)	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z	2.06(3)	2.857(3)	164(3)
N(6)-H(6N)...O(3)	x, y, z	2.19(2)	2.960(3)	156(2)
68 · 1.75CH ₃ CN				
C(13)-H(13A)... N(7)	1-x, y, 1.2-z	2.59	3.400(12)	144

Кристаллографические данные для ряда монокристаллов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (*CCDC №№ 1405795 (64), 1405789 (64) · 3CH₃CN · 0.5H₂O), 1405792 (65) · 4DMF·0.32H₂O), 1405791 (66) · H₂O), 1405793 (67) · 3H₂O), 1405796 (68) · 1.75CH₃CN*). Монокристаллы выделены из соответствующих реакционных растворов.

VI.4.4. Комплексы никеля(II) с производными бензимидазола 1-метил-2-(2-пиридил)-бензимидазол C₁₃N₃H₁₁ (L₁) и 1-метилбензимидазо-2-ил-метилениланилин C₁₅N₃H₁₃ (L₂)

1-метил-2-(2-пиридил)-бензимидазол C₁₃N₃H₁₁ (L₁) получен по методике, описанной в [230].

Методика синтеза 1-метилбензимидазо-2-ил-метилениланилина C₁₅N₃H₁₃ (L₂). L₂ получали через стадию образования 1-метил-2-формилбензимидазола (MFBZ), который в свою очередь получали в соответствии с методикой [231] (схема 13). Из 1-метилбензимидазола (4.00 г; 30.3 ммоль) и DMF (4.98 г; 68.2 ммоль) получено 2.18 г (45%) 1-метил-2-формилбензимидазола. Полученный MFBZ (2.18 г; 13.6 ммоль) растворяли в 15 мл абсолютного этанола, затем добавляли анилин (1.33 г; 14.3 ммоль). Реакционный раствор перемешивали в атмосфере сухого аргона в течение 72 часов. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и гексаном. Продукт перекристаллизовывали из горячего этанола и сушили в вакууме масляного насоса. Получено 2.72 г (85%) 1-метилбензимидазо-2-ил-метилениланилина (лиганд L₂).

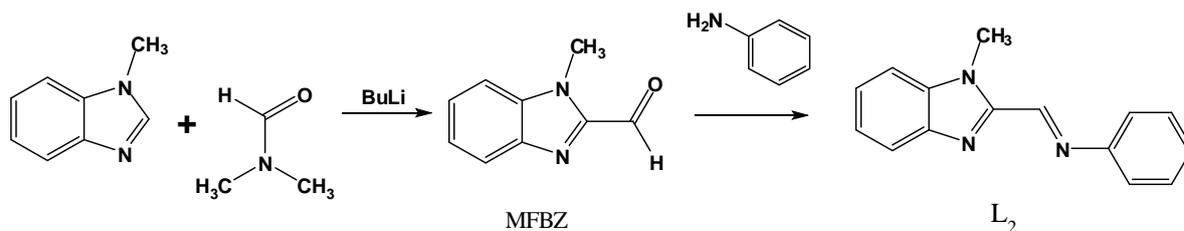


Схема 13

Найдено для L₂ = C₁₅N₃H₁₃, %: C, 35.13; H, 8.53; N 13.70.

Вычислено для C₁₅H₁₃N₃, %: C, 76.57; H, 5.57; N, 17.86.

Методика синтеза [NiL₃][B₁₀H₁₀] (L₁ = C₁₃H₁₁N₃ (69); L₂ = C₁₅H₁₃N₃ (70)). К раствору, содержащему (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] (1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл), при перемешивании добавляли в твердом виде CoCl₂ или NiCl₂ (1 ммоль) и раствор лиганда L₁ или L₂ (3 ммоль) в ацетонитриле. При этом наблюдали изменение окраски реакционных растворов на желтую (для L₁) или кофейную (для L₂). В течение 2-3 ч из реакционных

растворов наблюдали образование поликристаллических осадков песочного цвета. Выход продуктов составляет более 80% по бору.

Таблица 14. Максимумы некоторых полос поглощения в ИК-спектрах производных бензимидазола L и комплексов $[ML_3][B_{10}H_{10}]$, ν , cm^{-1} .

Соединение	$\nu(BH)$	$\nu(C=N)_{алиф.}$	$\nu(C=N)$ бензимидазольного кольца	$\nu(C=N)$ пиридинового кольца
$L_1 = C_{13}N_3H_{11}$	-	-	1566	1590
$[Ni(L_1)_3][B_{10}H_{10}]$ (69)	2435	-	1601	1573
$L_2 = C_{15}N_3H_{13}$	-	1630	1590	
$[Ni(L_2)_3][B_{10}H_{10}]$ (70)	2453	1616	1585	

Найдено для **69**, %: С, 58.18; Н, 5.29; N 15.66; В, 13.30; Ni, 7.15. Вычислено для $C_{39}H_{43}N_9B_{10}Ni$, %: С, 58.22; Н, 5.39; N, 15.67; В, 13.44; Ni, 7.29.

Найдено для **70**, %: С, 60.50; Н, 5.37; N 14.10; В, 12.15; Ni, 6.61. Вычислено для $C_{45}N_9H_{49}B_{10}Ni$, %: С, 61.23; Н, 5.59; N, 14.28; В, 12.25; Ni, 6.65.

Кристаллографические данные для монокристалла **69** · 1.797 CH_3CN депонированы в Кембриджском банке структурных данных (**CCDC 1044931**), кристалл получен из реакционного раствора.

VI.4.5. Комплексы кобальта(II) и никеля(II) $[M(solvent)_6][An]$ (L = DMF, DMSO; $[An] = [B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$)

К раствору, содержащему *клозо*-декаборат $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ или $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ (1 ммоль) в DMF или DMSO (10 мл), при перемешивании добавляли твердый $CoCl_2$ или $NiCl_2$ (1 ммоль). По мере растворения последнего наблюдали появление сиреневой (для $CoCl_2$) или зеленой (для $NiCl_2$) окраски реакционного раствора. В результате медленного упаривания на воздухе в течение 48 ч из соответствующих реакционных растворов выпадали кристаллы сиреневого (для кобальта) или зеленого (для никеля) цветов. Выход продуктов составляет 70-80%.

$[Co(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (**71**): найдено, %: С, 35.08; Н, 8.45; N 13.59; В, 17.50; Co, 9.49. Вычислено для $C_{18}H_{52}N_6O_6B_{10}Co$, %: С, 35.11; Н, 8.51; N 13.65; В, 17.56; Co, 9.57. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(BH)$ 2548, 2536, 2531, 2520, 2505 cm^{-1} ; $\nu(C=O)$ 1645 cm^{-1} .

$[Co(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ (**72**): найдено, %: С, 22.28; Н, 7.15; В, 16.60; Co, 9.10. Вычислено для $C_{18}H_{52}N_6O_6B_{10}Co$, %: С, 22.32; Н, 7.18; В, 16.74; Co, 9.12. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu_{ан}(BH)$ 2525 cm^{-1} ; $\nu_{эвб}(BH)$ 2438 cm^{-1} ; $\nu(S=O)$ 1000, 950 cm^{-1} .

[Ni(DMF)₆][B₁₀H₁₀] (73): C₁₈H₅₂B₁₀N₆NiO₆: вычислено, %: C, 35.13; H, 8.52; N, 13.66; B, 17.57; Ni, 9.54. Найдено, %: C, 35.07; H, 8.32; N 13.49; B, 17.41; Ni, 9.12. **IR** (ν, см⁻¹): ν(BH) 2533, 2521, 2504, 2431; ν(C=O) 1645.

[Ni(DMSO)₆][B₁₀H₁₀] (74): C₁₂H₄₆B₁₀NiO₆S₆: вычислено, %: C, 22.32; H, 7.18; B, 16.74; Ni, 9.09. Найдено, %: C, 22.17; H, 7.15; B, 16.61; Ni, 8.96. **IR** (ν, см⁻¹): ν(BH) 2530, 2463, 2427; ν(S=O) 1001.

[Ni(DMF)₆][B₁₀Cl₁₀] (75): Найдено, %: C, 22.50; H, 4.37; N 8.58; B, 11.15; Ni, 6.02. Вычислено для C₁₈H₄₂N₆O₆B₁₀NiCl₁₀, %: C, 22.52; H, 4.41; N, 8.76; B, 11.26; Ni, 6.11. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν(BCl) 1157, 1015; ν(C=O) 1640.

[Ni(DMSO)₆][B₁₀Cl₁₀] (76): Найдено, %: C, 14.50; H, 3.53; B, 11.01. Вычислено для C₁₂H₃₆B₁₀NiO₆S₆Cl₁₀, %: C, 14.56; H, 3.66; B, 10.92. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν(BCl) 1156, 1014; ν(S=O) 1000.

Монокристаллы **71 (CCDC 1453295), 72 (CCDC 1451662), 73 (CCDC 1436679), 74 (CCDC 1436681)** и **75**, пригодные для PCA, получены из реакционных растворов. Кристаллографические данные для **71-74** депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

VI.4.6. Комплексы никеля(II) с азагетероциклическими лигандами Bipy, Phen и анионами [B₂₀H₁₈]²⁻ и [B₁₀Cl₁₀]²⁻

Раствор 1.2 ммоль NiCl₂ (1.2 ммоль) растворяли в 15 мл ацетонитрила. К полученному раствору приливали раствор 1.2 ммоль (Et₃NH)₂[B₂₀H₁₈] в 10 мл того же растворителя и растворенный в том же растворителе трехкратный избыток лиганда L (L = Bipy или Phen) (3.6 ммоль). Реакционный раствор приобретал розовую окраску. В течение 10 ч наблюдали образование розовых кристаллов, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединений составил около 70%.

[Ni(Bipy)₃][B₂₀H₁₈] (77): Найдено, %: C, 47.18; H, 5.29; N 12.86; B, 28.30; Ni, 7.55. Вычислено для [Ni(Bipy)₃][B₂₀H₁₈], %: C, 47.31; H, 5.56; N, 11.03; B, 28.39; Ni, 7.71. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν(BH) 2515, 2489; ν(Bipy) 1608, 1590, 1542, 1472, 1398, 1261, 1168, 1125, 1068, 1020, 968, 872, 735, 674; π(CH) 772.

[Ni(Phen)₃][B₂₀H₁₈] (78): Найдено, %: H 5.01; C 51.64; N 10.00; Ni 6.82; B 25.87. Вычислено для C₃₆H₄₂N₆NiB₂₀, %: H 5.08; C 51.87; N 10.08; Ni 7.04; B 25.94. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν(BH) 2490; ν(Phen) 1612, 1580, 1445, 1392, 1348, 1330, 1240, 1152, 1008, 872, 725, 690; π(CH) 845, 732.

[Ni(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] (79): найдено, %: C, 36.31; H, 2.33; N, 8.35; Ni, 5.82; B, 10.75. Вычислено для C₃₀H₂₄N₆NiB₁₀Cl₁₀, %: C, 36.40; H, 2.44; N, 8.49; Ni, 5.93; B, 10.92. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν(BCl) 1158, 1002, δ(BBCl) 843; ν(Bipy) 1600-700 см⁻¹.

[Ni(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] (80): Найдено, %: Н 2.21; С 40.70; N 5.44; Ni 5.44; В 10.17. Вычислено для C₃₆H₂₄N₆B₁₀Cl₁₀Ni: Н 2.28; С 40.72; N 7.91; Ni 5.53; В 10.18. **ИК:** ν(BCl) 1157, 1004; δ(BBCl) 843; ν(Phen) 1600-700 см⁻¹.

Монокристаллы 78 и 80 · DMF, подходящие для РСА, выделены непосредственно из реакционных растворов.

VI.5. Методики синтеза замещенных производных клозо-декаборатного аниона

Замещенные производные [2-B₁₀H₉L]⁻ (L = Bipy, BPA, NH₂Py) и [1,2-B₁₀H₈Phen] образуются из систем [Cu₂B₁₀H₁₀] / L / CH₃CN (для L = Bipy, Phen) или CoCl₂ / (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] / L / CH₃CN (при температуре) или CoCl₂ / (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] / L / DMF (для L = Bipy, BPA, Phen, PyNH₂).

Синтез бис (2-2,2'-бипиридиламинононагидро-клозо-декаборат) ди-((ацетонитрил)-(2,2'-бипиридиламин))-меди(II), ([Cu^{II}(BPA)₂(NCCH₃)₂](2-B₁₀H₉BPA)₂ (81)

Растворы 2.45 г (0.01 моль) [Cu₂B₁₀H₁₀] в 10 мл CH₃CN и 3.42 г (0.02 моль) BPA в 10 мл CH₃CN охлаждали в холодильнике и помещали в бокс при температуре, близкой к нулевой в атмосфере азота. После выдерживания в течение 20 минут в боксе растворы сливали, при этом полученный реакционный раствор приобретал насыщенный желтый цвет. В течение последующих 15-20 минут выделялись желтые кристаллы соединения **8**, которые отфильтровывали в боксе. Из оставшегося маточного раствора с течением времени, по мере повышения температуры реакционного раствора до комнатной, выпадали кристаллы оливкового цвета (соединение **81**), которые отфильтровывали. В течение суток окраска оставшегося фильтрата продолжала изменяться до зеленой и из фильтрата в результате изотермического упаривания на воздухе выделялись кристаллы голубого и сине-зеленого цветов (продукты **4**·H₂O и **39** соответственно). Кристаллы разделяли механически. Суммарный выход продуктов **81**, **4**, и **39** не превышал 20% по бору.

Найдено, %: Cu 6.25; С 50.36; Н 5.89; N 18.67; В 20.53. Вычислено для [Cu^{II}(BPA)₂(NCCH₃)₂](2-B₁₀H₉BPA)₂ %: Cu 5.97; С 49.63; Н 5.68; N 18.42; В 20.31. **ИК** (NaCl, ваз. масло): ν_{ас}(OH)_{H₂O} 3507 см⁻¹, ν_с(OH)_{H₂O} 3430 см⁻¹, ν(NH)_{BPA} 3201, 3134, 3083 см⁻¹, ν(BH) 2538, 2476, 244 см⁻¹, δ(BBH) 992 см⁻¹, ν(C≡N) 2257 см⁻¹, ν(BPA) 1639, 1614, 1583, 1569, 1532, 1471, 1449, 1420, 1363, 1346, 1260, 1240, 1156, 1054, 1016, 944, 896, 876, 762, 730 см⁻¹. **ЯМР ¹¹B {¹H}** (64.297 МГц (C₂H₅)₂ОВF₃, DMF): δ (B1) = 3,36 м.д. (1д),

$\delta(B10) = 0,28$ м.д. (1д), $\delta(B2) = -17,90$ м.д. (1с), $\delta(B4,7,8) = -23,40$ м.д. (3д), $\delta(B3,5,6,9) = -25,80$ м.д. (4д).

Кристаллографические данные для монокристаллов $[Cu^{II}(BPA)_2(NCCH_3)_2](2-B_{10}H_9BPA)_2 \cdot 2H_2O$ (**81** · 2H₂O) депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 817612).

Синтез (2-(2,2'-бипиридил-нонагидро-клозо-декаборато)-ди(ацетонитрил)-медь(I), $[Cu^I(NCCH_3)_2(2-B_{10}H_9Vipy)]$ (82**)**

Комплекс **82** получен по методике VI.3.3. в качестве второго продукта из раствора, содержащего $[Cu^I_2(Vipy)_2B_{10}H_{10}]$. В результате длительного упаривания полученного реакционного раствора на воздухе выпадали кристаллы **82** (выход менее 10%).

Найдено, %: С 40.89; Н 5.15; Cu 15.75; N 13.96; В 20.48. Вычислено для $[Cu^I(NCCH_3)_2(2-B_{10}H_9Vipy)]$, %: С 40.13; Н 5.53; Cu 15.17; N 13.37; В 25.80. ИК (NaCl, ваз. масло): $\nu(BH)$ 2490, 2404 cm^{-1} , $\nu(BH)_{MNB} \sim 2180$ cm^{-1} , $\delta(BBH)$ 925 cm^{-1} , $\nu(C\equiv N)$ 2251 cm^{-1} , $\nu(Vipy)$ 1610, 1601, 1568, 1497, 1465, 1370, 1317, 1250, 1161, 1109, 1033, 1020, 766, 731 cm^{-1} . ЯМР ¹¹B (64.297 МГц (C₂H₅)₂OBF₃, CH₃CN): $\delta(B1) = 3,00$ м.д. (1д), $\delta(B10) = -1,00$ м.д. (1д), $\delta(B2) = -10,00$ м.д. (1с), $\delta(B4,7,8) = -23,01$ м.д. (3д), $\delta(B3,5,6,9) = -25,02$ м.д. (4д).

Кристаллы $[Cu^I(NCCH_3)_2(2-B_{10}H_9Vipy)]$ (**82**) получены из маточного раствора после того, как были отфильтрованы кристаллы **24**. Кристаллографические данные для **82** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 817611).

1,2-(1,10-фенантролин)-октагидро-клозо-декаборан [1,2-B₁₀H₈Phen] (83**)**

Методика 1. Твердую соль CoCl₂ (2 ммоль) добавляли к раствору (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] (1 ммоль) в 15 мл ацетонитрила. К полученному реакционному раствору зеленого цвета добавляли раствор Phen (1 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. Полученный реакционный раствор зеленого цвета оставляли на воздухе, наблюдали образование оранжевого осадка **48**. Осадок отфильтровывали. Через 24 ч наблюдалось образование оранжевых игольчатых кристаллов **83**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход **48** и **83** составлял 30 и 35% по бору.

Методика 2. Твердую соль CoCl₂ (1 ммоль) добавляли к раствору (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] (1 ммоль) в 15 мл DMF. К полученному реакционному раствору зеленого цвета добавляли раствор Phen (1 ммоль) в 10 мл DMF. Полученный реакционный раствор зеленого цвета оставляли на воздухе. Через 12 ч раствор приобрел бурую окраску, еще через 12 ч наблюдалось образование оранжевых игольчатых кристаллов **83**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход **83** составил 75%.

83: C₁₂H₁₈N₂B₁₀ (296.38): C 48.60 (вычислено, %: 48.63); H 5.37 (5.44); N 9.34 (9.45); B 36.40 (36.48)%. **IR**: $\nu(\text{CH})$ 3052w; $\nu(\text{BH})$ 2595s, 2525s, 2507s, 2479s, 2455s; $\nu(\text{phen})$ 1634, 1592w, 1539s, 1497, 1464s, 1436s, 1378, 1301w, 1230w, 1143w, 1136, 972, 848s; $\delta(\text{BBH})$ 1026; $\pi(\text{CH})$ 855s, 713s cm⁻¹. **¹¹B NMR** ([D₇]DMF): δ 5.73 (1B, s; B1); 2.82 (1B, d, $J = 135$; B10); -10.31 (1B, s; B2); -25.28 (4B, d, $J = 140$; B3, B5, B6, B9); -29.62 (3B, d, $J = 130$; B4, B7, B8).

Кристаллографические данные для монокристалла 83 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (*CCDC 945949*). Кристалл **83** получен из реакционного раствора при проведении реакции в ацетонитриле. Параметры ячейки кристалла, выделенного из реакционного раствора при проведении реакции в DMF, совпали с кристаллом, полученном из ацетонитрила. Соединения, содержащие [2-B₁₀H₉L] (L = Bipy, BPA, NH₂Py), образование которых предполагается на основании данных ¹¹B ЯМР реакционных растворов в присутствии хлорида кобальта(II) на воздухе, в индивидуальном виде выделены не были.

VI.6. Методики проведения окислительно-восстановительных реакций с использованием соединений железа(III), кобальта(III)

В настоящем исследовании изучены реакции комплексообразования исходя из солей и предварительно полученных комплексов железа(III) и кобальта(III), приводящие к синтезу комплексных соединений железа(II) и кобальта(II), соответственно.

VI.6.1. Синтез [FeL₃][B₁₀H₁₀] (L = Bipy, 45; L = Phen, 46) и [FeL₃][B₁₀Cl₁₀] (L = Bipy, 49; L = Phen, 50) из предварительно полученных комплексов железа(III) 10-15.

К раствору 1.2 ммоль (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] или (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] в 10 мл ацетонитрила при интенсивном перемешивании добавляли избыток сухого предварительно полученного комплекса железа(III) **10-15** (3.6 ммоль) оранжевого цвета. По мере растворения комплекса железа(III) реакционный раствор приобретал ярко-красную окраску (для аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ - в течение 5 минут, для аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻ - в течении 24 ч), свидетельствующую об образовании комплекса железа(II). В течение 48 ч из реакционного раствора получали мелкокристаллические осадки соединений **45, 46, 49** и **50**, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход соединений составил 40-65% по бору.

VI.6.2. Синтез комплексов [FeL₃][B₁₀H₁₀] (L = Bipy, 45; L = Phen, 46), [CoPhen₃][B₁₀H₁₀] (47) и [CoPhen₃][B₁₀Cl₁₀] (51) при использовании солей церия(IV).

К раствору, содержащему FeCl_2 или CoCl_2 (1 ммоль) и трехкратный избыток лиганда L (L = *Віру* или *Phen*) (3 ммоль) в ацетонитриле или DMF (цвет раствора красный для Fe, желтый для Co), приливали раствор нитрата церия(IV)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в ацетонитриле (светло-оранжевый раствор). Наблюдали изменение окраски раствора железа на голубой, раствор кобальта приобретал более оранжевый оттенок. Изменение окраски растворов связано с образованием *in situ* окисленной формы комплексов $[\text{ML}_3]^{3+}$ (L = Fe, Co; L = *Віру* или *Phen*). Длительное выдерживание реакционного раствора кобальта приводило к выделению **47** или **51**, раствор железа приобретал в течение 5 ч насыщенный красный цвет, что говорит об образовании комплекса железа(II) **45** или **46**.

Добавление к свежеприготовленным реакционным растворам, содержащим $[\text{ML}_3]^{3+}$ (M = Fe, Co, L = *Віру*, *Phen*) (голубого и желтого цветов) соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ или $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (1 ммоль) приводит к изменению цвета реакционного раствора на красный (в случае железа) или желто-оранжевый (для кобальта), что свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции. Изменение цвета раствора для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ протекает в течение 5 минут, для декахлоро-клозо-декаборатного аниона - в течение 1-2 суток. Выход комплексов **45**, **46**, **47**, **51** по этой методике 30-50%.

VI.6.3. Синтез комплекса кобальта(III) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\text{NO}_3$ (**84**)

Добавление к реакционному раствору, содержащему $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$ *in situ* (синтез описан выше в VI.6.2) в DMF, соли $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (1 ммоль) не приводит к визуальному изменению цвета реакционного раствора (желтый). В течение 5 суток из реакционного раствора выделялись кристаллы комплекса **84**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход около 50%.

Монокристалл $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**84** · 2 DMF · 4 H₂O) (*CCDC 101686*), подходящий для РСА, выделен из реакционного раствора.

VI.6.4. Синтез биядерных комплексов железа(III) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO}_3)\text{L}_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (L = *Віру* (**85**) или *Phen* (**86**))

К раствору $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 ммоль) в воде приливали двукратный избыток лиганда *Віру* или *Phen* (2 ммоль) в DMF. Получали реакционный раствор бурого цвета. К полученному раствору приливали раствор $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (1 ммоль) в DMF. Реакционный раствор мгновенно приобретал красный цвет, на поверхности реакционного раствора образовывались кристаллы синего цвета (**85** или **86**). Кристаллы синего (**85**, **86**) и красного (**45**, **46**) цветов отфильтровывали и разделяли механически. Выход соединений **85** и **86** около 20%.

Найдено для **85**, %: С 53.75; Н 4.60; N 12.21; В 11.75; Fe 12.15. Вычислено для $\text{Fe}_2\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_3\text{B}_{10}$, %: С 53.84; Н 4.63; N 12.25; В 11.82; Fe 12.21. **ИК** (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$ 3067; $\nu(\text{BH})$ 2432; $\delta(\text{BBH})$ 1041; $\pi(\text{CH})$ 776; $\nu(\text{цикла})$ 1609, 1600, 1579, 1513, 1429, 1413, 1310, 1251, 1122, 1205, 1093, 899, 785, 605; $\nu(\text{CO})_{\text{CO}_3}$ 1446 cm^{-1} .

Найдено для **86**, %: С 57.99; Н 4.09; N 10.97; В 10.55; Fe 10.91. Вычислено для $\text{Fe}_2\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_3\text{B}_{10}$, %: С 58.23; Н 4.19; N 11.09; В 10.81; Fe 11.05. **ИК** (NaCl, ваз. масло): $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$ 3056; $\nu(\text{BH})$ 2456; $\delta(\text{BBH})$ 1010; $\pi(\text{CH})$ 855, 725; $\nu(\text{цикла})$ 1629, 1600, 1579, 1513, 1429, 1413, 1310, 1251, 1122, 1205, 1093, 899, 785, 605; $\nu(\text{CO})_{\text{CO}_3}$ 1423 cm^{-1} .

Кристаллографические данные для монокристалла **86** · 2.5DMF депонированы в Кембриджском банке структурных данных (*CCDC № 1030056*).

VI.7. Методики синтеза комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$

VI.7.1. Синтез биядерных комплексов серебра(I) $[\text{Ag}_2\text{L}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (L = *Віру* (87**), *Phen* (**88**), *ВРА* (**89**)) и полимерных комплексов серебра(I) $[\text{Ag}_2\text{L}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]_n$ (L = *Віру* (**90**), *Phen* (**91**), *ВРА* (**90-92**))**

К раствору $[\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (0.01 моль) в 10 мл ацетонитрила или DMF при комнатной температуре приливали раствор лиганда L (L = *Віру*, *Phen*, *ВРА*) в том же растворителе (0.02 моль). При медленном упаривании на воздухе раствора в ДМФА наблюдали образование бесцветных кристаллов **87-89**. В растворе ацетонитрила наблюдали мгновенное образование белого осадка **90-92**. Полученные осадки отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продуктов **87-89** около 60%, выход **90-92** более 80%.

Найдено для **87**, %: С, 37.28; Н, 4.00; N, 8.51; В, 8.56; Ag, 33.17. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{B}_{10}\text{Ag}_2$, %: С, 37.17; Н, 4.05; N, 8.67; В, 8.67; Ag, 33.38. **ИК**: $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2363; $\nu(\text{BH})$ 2500; (*Віру*) 1550-700 cm^{-1} .

Найдено для **88**, %: С, 41.28; Н, 3.58; N, 7.89; В, 15.13; Ag, 30.89. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{B}_{10}\text{Ag}_2$, %: С, 41.52; Н, 3.77; N, 8.07; В, 15.57; Ag, 31.07. **ИК**: $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2350; $\nu(\text{BH})$ 2476; (*Phen*) 1550-700 cm^{-1} .

Найдено для **89**, %: С, 35.40; Н, 3.98; N, 12.32; В, 15.55; Ag, 31.67. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{Ag}_2$, %: С, 35.52; Н, 4.17; N, 12.43; В, 15.99; Ag, 31.90. **ИК**: $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2350; $\nu(\text{BH})$ 2496; (*ВРА*) 1550-700 cm^{-1} .

Найдено для **90**, %: С, 37.09; Н, 3.92; N, 8.59; В, 8.53; Ag, 33.28. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{B}_{10}\text{Ag}_2$, %: С, 37.17; Н, 4.05; N, 8.67; В, 8.67; Ag, 33.38. **ИК**: $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2418, 2333; $\nu(\text{BH})$ 2510, 2497; (*Віру*) 1550-700 cm^{-1} .

Найдено для **91**, %: С, 41.39; Н, 3.65; N, 7.97; В, 15.39; Ag, 30.93. Вычислено для $C_{24}H_{26}N_4B_{10}Ag_2$, %: С, 41.52; Н, 3.77; N, 8.07; В, 15.57; Ag, 31.07. ИК: $\nu(BH)_{MHB}$ 2360; $\nu(BH)$ 2524, 2496; (Phen) 1550-700 cm^{-1} .

Найдено для **92**, %: С, 35.47; Н, 4.20; N, 12.51; В, 15.82; Ag, 31.76. Вычислено для $C_{20}H_{28}N_6B_{10}Ag_2$, %: С, 35.52; Н, 4.17; N, 12.43; В, 15.99; Ag, 31.90. ИК: $\nu(BH)_{MHB}$ 2350; $\nu(BH)$ 2476; (BPA) 1550-700 cm^{-1} .

Монокристаллы **87** и **92** · 2 DMF получены из реакционных растворов из ацетонитрила и DMF, соответственно.

VI.7.2. Синтез моноядерных комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

$[Ag(Ph_3P)_4][1,2-Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ (**93**)

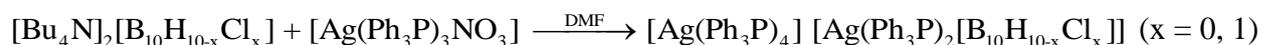
К раствору $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл) добавляли избыток Ph_3P (5 ммоль) в том же растворителе (5 мл), а затем приливали раствор $AgNO_3$ (1 ммоль) в DMF (5 мл). В течение 5 дней в реакционном растворе выпадали бесцветные кристаллы **93**, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход около 80%.

Найдено для **93**, %: С, 64.28; Н, 5.08; В, 10.57; Ag, 10.59. Вычислено для $C_{108}H_{100}P_6B_{20}Ag_2$, %: С, 64.35; Н, 5.00; В, 10.73; Ag, 10.70. ИК: $\nu(BH)_{MHB}$ 2328; $\nu(BH)$ 2474, 2519; (Ph) 1550-700 cm^{-1} .

Кристаллы **93**, пригодные для РСА, выбраны из реакционного раствора.

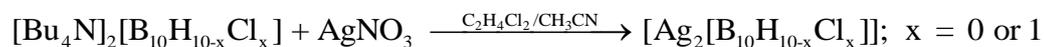
$[Ag(Ph_3P)_4][1,2-Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10-n}Cl_n]]$ ($n = 0, 1$) (**94**)

Реакция проведена аналогично методике синтеза комплекса **93**, в качестве исходного *клозо*-декабората использовали смесь $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}] + (Bu_4N)_2[B_{10}H_9Cl]$ (в соотношении 1:1).



$[Ag(Ph_3P)_4][3,7-Ag_2L_2[B_{10}H_{10-n}Cl_n]]$ ($n = 0, 1$) (**95**)

К раствору $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}] + (Bu_4N)_2[B_{10}H_9Cl]$ (1 ммоль по $[B_{10}H_{10}]^{2-}$) в CH_3CN (10 мл) добавляли раствор $AgNO_3$ в 1,2-дихлорэтаноле (2 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Наблюдли выпадение белого осадка. Осадок отфильтровывали и растворяли в избытке Ph_3P (5 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). В течение 12 ч в реакционном растворе выпадали бесцветные кристаллы **94**, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе.



Вычислено для $[Ag(Ph_3P)_4][(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_{10}]]$, %: С, 64.36; Н, 5.00; В, 10.81; Ag, 16.06. Вычислено для $[Ag(Ph_3P)_4][(Ph_3P)_2Ag[B_{10}H_9Cl]]$: С, 63.28; Н, 4.87; В, 5.27; Ag, 15.79.

Найдено для **94**: С, 63.30; Н, 4.90; В, 5.24; Ag, 15.80. Найдено для **95**: С, 63.24; Н, 5.18; В, 5.21; Ag, 16.04.

Результаты химического анализа не позволяют определить состав кристаллов **94** и **95**. Данные для **94** и **95** находятся между значениями, рассчитанными для монозамещенного *клозо*-декаборатного аниона $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_4][(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}]]$ и незамещенного $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_4][(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, тем не менее каждый кристалл может содержать разное количество атомов хлора. Кристаллы **94** и **95** изоструктурны, что не позволяет использовать метод РФА для определения однофазности полученных позиционных изомеров. Тем не менее, различие в ИК-спектрах кристаллов **94** и **95** позволяет предполагать, что по разным синтетическим стратегиям изомеры 1-2 и 3-7 (энантиомер 5-8) получены селективно.

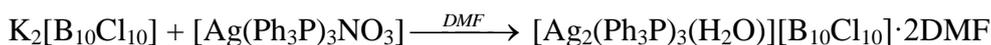
ИК 94: $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2325; $\nu(\text{BH})$ 2469, 2524; (Ph) 1550-700; $\nu(\text{BCl})$ 964 cm^{-1} .

ИК 95: $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ 2482, $\nu(\text{BH})$ 2301; (Ph) 1550-700; $\nu(\text{BCl})$ 964 cm^{-1} .

Монокристаллы **94** и **95**, пригодные для РСА, выбирали непосредственно из соответствующих реакционных растворов. Кристаллографические данные для кристаллов **94** и **95** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (*CCDC № 648418, 1507091*).

$[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (96**)**

Комплекс $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NO}_3]$ (1 ммоль) при перемешивании добавляли к раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл). В течение 5 ч из реакционного раствора выпадали бесцветные кристаллы комплекса **96**. Выход соединения составил около 80%.

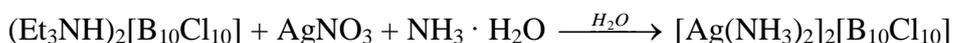


Найдено, % С, 43.68; Н, 3.08; В, 7.16, Ag, 14.41. Вычислено для $\text{Ag}_2\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{P}_3\text{OB}_{10}\text{Cl}_{10}$, %: С, 43.73; Н, 3.19; В, 7.29, Ag, 14.54. ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{BCl})$ 1158, 1002; $\nu(\text{Ph})$ 1550-600.

Монокристалл $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**96**), подходящий для РСА, отобран из реакционного раствора.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (97**)**

К раствору, содержащему $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (1 ммоль) в дистиллированной воде (10 мл), при перемешивании приливали водный раствор AgNO_3 (2 ммоль, 5 мл). К полученному раствору приливали водный раствор аммиака (20 мл). В течение 24 ч из реакционного раствора выпадали бесцветные кристаллы комплекса **97**. Выход соединения составил 70%.



Найдено, %: Ag, 28.81; N, 7.42; H, 1.51; B, 14.32. Вычислено для $\text{Ag}_2\text{N}_4\text{H}_{12}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, %: Ag, 28.90; N, 7.51; H, 1.62; B, 14.48. ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3380, 3289; $\delta(\text{HNN})$ 1674, 1601; $\nu(\text{BCl})$ 1163, 1003. ^{11}B NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 4.15$ (2B, с, $\text{B}_{\text{ап}}$); -2.54 (8B, с, $\text{B}_{\text{экр}}$).

Монокристалл $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**97**), подходящий для РСА, отобран из реакционного раствора. Кристаллографические данные для кристалла **97** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (*CCDC № 1428019*).

VI.7.3. Синтез полимерных комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$

$[(\text{Ph}_4\text{P})\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]_n$ (**98**)

К раствору $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (1 ммоль) в ацетонитриле приливали раствор $[\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (1 ммоль) в том же растворителе. В течение 4-5 ч наблюдали образование кристаллов, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход около 85%.

Найдено, %: C, 50.99; H, 5.21; B, 19.04, Ag, 19.01. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{AgP}$ (%): C, 50.98; H, 5.35; B, 19.12, Ag, 19.08. ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{BH})$ 2477; $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$ 2377; $\nu(\text{Ph})$ 1550-600.

Монокристалл $[(\text{Ph}_4\text{P})\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**98**), подходящий для РСА, отобран из реакционного раствора.

$[\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}](\text{DMF})_2]_n$ (**99**)

К раствору, содержащему $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл), при перемешивании приливали водный раствор AgNO_3 (2 ммоль, 5 мл). В течение 5 дней из реакционного раствора выпадали бесцветные кристаллы комплекса **99**. Выход соединения около 50%.



Найдено, %: C, 8.66; H, 1.21; N, 1.69; B, 13.04, Ag, 26.01. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{Ag}_2$ (%): C, 8.74; H, 1.71; N, 3.40; B, 13.11, Ag, 26.16. ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{BCl})$ 1162, 1005; $\nu(\text{CO})$ 1638.

Монокристалл $[\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}](\text{DMF})_2]_n$ (**99**), подходящий для РСА, отобран из реакционного раствора.

VI.7.4. Синтез комплексов серебра(I) с Ph_3P и димерным анионом $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$

$[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_6[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (**101**)

Твердую соль AgNO_3 (2 ммоль) при перемешивании насыпали в раствор $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (1 ммоль) в ДМФ (10мл). К полученному раствору приливали Ph_3P (4 ммоль), растворенного в DMF (5 мл). Соотношение $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} : \text{Ag} : \text{Ph}_3\text{P}$ составляло 1 : 2 : 4. В течение 12 ч из реакционного раствора выпадали бесцветные кристаллы комплекса

101. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединения составил 75%. Соединение **101** образуется также с выходом 70% при взаимодействии $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (1 ммоль) с $[Ag(Ph_3P)_3NO_3]$ (2 ммоль) в DMF.

Найдено, %: С 63.87; Н 5.21; Ag 10.52; В 10.50. Вычислено для $Ag_2C_{108}H_{108}P_6B_{20}$: С 64.09, Н 5.38, Ag 10.66, В 10.68. ИК: $\nu(BH)$ 2521, 2507; $\nu(BH)_{BHA_g}$ 2486, 2410; $\delta(BBH)$ 1006; $\nu(Ph_3P)$ 1585-700 cm^{-1} . ^{11}B NMR ($[D_7]DMF$): δ 31.55 (2В, д, $V_{ап}$); 17.09 (2В, с, В2, В2'); -5.48 (2В, д, $V_{эКВ}$); -11.09 (4В, д, $V_{эКВ}$); -14.54 (4В, д, $V_{эКВ}$); -17.92 (4В, д, $V_{эКВ}$); -24.10 (2В, д, $V_{ап}$).

$[Ag_2(Ph_3P)_4[trans-B_{20}H_{18}]]$ (102)

Твердую соль $AgNO_3$ (2 ммоль) добавляли при перемешивании в раствор $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). В полученный реакционный раствор приливали трифторуксусную кислоту (5 мл), реакционный раствор приобретал черный цвет (Ag^0). К полученному раствору приливали Ph_3P (4 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). Соотношение $[B_{20}H_{18}]^{2-} : Ag : Ph_3P$ составляло 1 : 2 : 4. Через 24 ч из реакционного раствора выпадали черные кристаллы соединения **102**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил 45%.

Найдено, %: С 57.47; Н 5.21; Ag 14.22; В 14.50. Вычислено для $Ag_2C_{72}H_{78}P_4B_{20}$: С 57.68, Н 5.24, Ag 14.39, В 14.42. ИК: $\nu(BH)$ 2552, 2520, $\nu(BH)_{BHA_g}$ 2477, 2428; $\delta(BBH)$ 996; $\nu(Ph_3P)$ 1585-700 cm^{-1} . ^{11}B NMR ($[D_7]DMF$): δ 31.88 (2В, д, $V_{ап}$); 17.29 (2В, с, В2, В2'); -5.51 (2В, д, $V_{эКВ}$); -11.01 (4В, д, $V_{эКВ}$); -14.53 (4В, д, $V_{эКВ}$); -17.95 (4В, д, $V_{эКВ}$); -24.19 (2В, д, $V_{ап}$).

$[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans-B_{20}H_{18}]$ (103) (внешнесферный кластер бора)

Твердую соль $AgNO_3$ (2 ммоль) при перемешивании насыпали в раствор $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (1 ммоль) в DMF (10 мл). К полученному раствору приливали избыток Ph_3P (8 ммоль), растворенного в DMF (5 мл). В течение 24 ч из реакционного раствора выпадали бесцветные кристаллы комплекса **103**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединения составил около 65%.

Найдено, %: С 65.55; Н 5.40; Ag 9.33; В 9.22. Вычислено для $Ag_2C_{126}H_{125}P_7B_{20}O$: С 65.68, Н 5.47, Ag 9.36, В 9.38. ИК: $\nu(BH)$ 2552; $\delta(BBH)$ 1007; $\nu(Ph_3P)$ 1585-700 cm^{-1} .

$[Ag_2(Ph_3P)_6[iso-B_{20}H_{18}]]$ (104)

Предварительно полученный комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans-B_{20}H_{18}]]$ (**101**) растворяли в DMF (15 мл) и оставляли под тягой. Через три месяца из реакционного раствора выпали бесцветные кристаллы комплекса **104**. Выход 30%. Выход соединения увеличивается со временем, через 6 месяцев выход соединения **104** составил около 50%. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Найдено, %: С 63.91; Н 5.25; Ag 10.55; В 10.58. Вычислено для $\text{Ag}_2\text{C}_{108}\text{H}_{108}\text{P}_6\text{B}_{20}$: С 64.09, Н 5.38, Ag 10.66, В 10.68. ИК: $\nu(\text{BH})$ 2544, 2534, 2495; $\nu(\text{BH})_{\text{BHAg}}$ 2350; $\nu(\text{Ph}_3\text{P})$ 1585-700 cm^{-1} .

[Ag₂(Ph₃P)₄[*iso*-B₂₀H₁₈]] (105)

Твердую соль AgNO₃ (2 ммоль) при перемешивании насыпали в раствор (Ph₃P)₂[*iso*-B₂₀H₁₈] (1 ммоль) в ацетонитриле (10мл). К полученному раствору приливали раствор Ph₃P (4 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Соотношение [B₂₀H₁₈]²⁻ : Ag : Ph₃P составляло 1 : 2 : 4. В течение 5 часов из реакционного раствора выпадали бесцветные кристаллы комплекса **105**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединения составил 75%.

Найдено, %: С 57.55; Н 5.19; Ag 14.33; В 14.38. Вычислено для $\text{Ag}_2\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{P}_4\text{B}_{20}$: С 57.68, Н 5.24, Ag 14.39, В 14.42. ИК: $\nu(\text{BH})$ 2532, 2495; $\nu(\text{BH})_{\text{BHAg}}$ 2348; $\nu(\text{BH})_{\text{BHB}}$ 1778; $\nu(\text{Ph}_3\text{P})$ 1585-700 cm^{-1} .

Монокристаллы **101** (CCDC 1053534), **102**, **103**, **104**, **105** · CH₃CN получены из соответствующих реакционных растворов.

Таблица 15. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) в соединениях **101-105**.

Соединение	Ag-P	Ag-B	Ag-H	∠AgHB	∠BHB
102	2.450, 2.457	2.871, 2.680	2.015, 2.395	114.4, 103.5	—
101	2.479-2.502	3.374	2.301	159.6	—
104	2.505-2.508	3.516	2.400	173.6	109.5
105 · CH ₃ CN	2.472-2.484	2.674	2.052	111.6	108.3
103	2.505- 2.508	—	—	—	—

[Cu(Ph₃P)₃Cl] (106) и [Cu₂(Ph₃P)₃(μ-Cl)₂] (107)

К раствору (Et₃NH)₂[*trans*-B₂₀H₁₈] (0.1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) при перемешивании насыпали сухой CuCl (0.2 ммоль). К полученному реакционному раствору приливали раствор Ph₃P (0.4 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). В течение суток наблюдали образование бесцветных кристаллов.

По данным РСА, два из выбранных монокристаллов соответствуют соединениям **106** и **107**, соответственно. Кристаллы выбраны из смеси бесцветных кристаллов, определить соотношение **106** и **107** не представляется возможным. Кластерный анион бора в реакцию не вступает и выпадает в качестве второй фракции из реакционного раствора в течение 2-3 дней.

VI.8. Синтез комплексов свинца(II) с *Віру* и димерным анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

$\{[Pb_2(Віру)_4(NO_3)_2][trans-B_{20}H_{18}]\}$ (108)

К раствору $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (0.1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) при перемешивании насыпали сухой $Pb(NO_3)_2$ (0.2 ммоль). К полученному реакционному раствору приливали раствор *Віру* (0.4 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). В течение суток наблюдали образование бесцветных кристаллов **108**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил 60%.

Найдено, %: С 34.30, Н 3.53, N, 9.88; В 15.32. Вычислено для $Pb_2C_{40}H_{50}N_{10}O_6B_{20}$: С 34.38, Н 3.61, N, 10.02; В 15.47. ИК: $\nu(BH)$ 2577, 2542, 2535, 2526, 2500; $\nu(BH)_{MHB}$ 2489; $\delta(BBH)$ 996; $\nu(NO)$ 1450, 1284; $\nu(Віру)$ 1600-700 cm^{-1} .

Монокристалл 108, пригодный для рентгеноструктурных исследований, был выбран из реакционного раствора.

$[Pb(Віру)_4][trans-B_{20}H_{18}]$ (109)

К раствору $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (0.1 ммоль) в DMF (10 мл) при перемешивании насыпали сухой $Pb(NO_3)_2$ (0.2 ммоль). К полученному реакционному раствору приливали раствор *Віру* (0.6 ммоль) в DMF (5 мл). В течение суток наблюдали образование бесцветных кристаллов **109**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил около 50%.

Найдено, %: С 39.37; Н, 4.73; N, 9.18; В 23.32. Вычислено для $PbC_{30}H_{42}N_8B_{20}$: С 39.59, Н 4.65; N, 9.23; В 23.76. ИК: $\nu(BH)$ 2507; $\delta(BBH)$ 998; $\nu(Віру)$ 1600-700 cm^{-1} .

Монокристалл 109, пригодный для рентгеноструктурных исследований, был выбран из реакционного раствора.

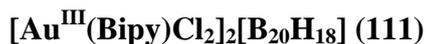
$\{[Pb(Віру)_2][trans-B_{20}H_{18}]\}$ (110)

К раствору $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (0.1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) при перемешивании насыпали сухой $PbCl_2$ (0.2 ммоль). К полученному реакционному раствору приливали раствор *Віру* (0.4 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). В течение суток наблюдали образование бесцветных кристаллов **110**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил 50%.

Найдено, %: С 31.70, Н 4.50, N, 7.47; В 28.32. Вычислено для $PbC_{20}H_{34}N_4B_{20}$: С 31.86, Н 4.55, N, 7.43; В 28.68. ИК: $\nu(BH)$ 2566, 2557, 2538, 2524, 2506, $\nu(BH)_{MHB}$ 2496; $\delta(BBH)$ 998; $\nu(Віру)$ 1600-700 cm^{-1} .

Монокристалл 110, пригодный для рентгеноструктурных исследований, был выбран из реакционного раствора.

VI.9. Синтез комплексов золота(I) и золота(III) с анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$



К раствору $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (0.1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) при перемешивании приливали раствор $[AuBipyCl_2]BF_4$ (0.2 ммоль) в ацетонитриле. В течение 5-10 минут наблюдали образование оранжевых кристаллов **111**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил 90%.

Монокристалл **111**·CH₃CN, пригодный для рентгеноструктурных исследований, был отобран из реакционного раствора.

Найдено, %: С 22.30; Н 3.11; N, 5.12; В 19.89. Вычислено для $Au_2C_{20}H_{34}N_4Cl_4B_{20}$: С 22.19; Н 3.17; N, 5.18; В 19.97. ИК: $\nu(BH)$ 2540, 2515, 2501, 2470, 2468; $\delta(BBH)$ 1029; $\nu(Bipy)$ 1600-700 cm^{-1} .



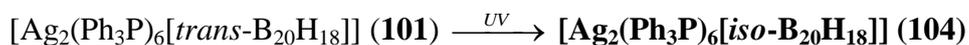
К раствору $(Et_3NH)_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (0.1 ммоль) в DMF (10 мл) при перемешивании приливали раствор $[Au(Ph_3P)Cl]$ (0.5 ммоль) в ацетонитриле. В течение 5 дней наблюдали образование оранжевых кристаллов **112**. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход составил около 30%.

Найдено, %: Au, 38.58; С 42.96; Н 3.11; В 5.09. Вычислено для $Au_8C_{148}H_{145}P_8ClB_{20}NO$: Au, 39.11; С 44.12; Н 3.63; В 5.37. ИК: $\nu(BH)$ 2522; $\delta(BBH)$ 998; $\nu(Bipy)$ 1600-700 cm^{-1} .

Монокристалл **112**·DMF, пригодный для рентгеноструктурных исследований, был отобран из реакционного раствора.

VI.10. Твердофазные превращения в кристаллах с димерными анионами $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$

VI.10.1. Обратимая изомеризация в комплексах серебра(I) с Ph_3P (101→104→101a)



Кристалл **101** облучали Хе лазером в течение 2 ч. Данные РФА исходных кристаллов **101** и полученных после УФ-облучения кристаллов **104** приведены на рис. 177 и 178, соответственно. Строение кристаллов **104** приведено на рис. 179.

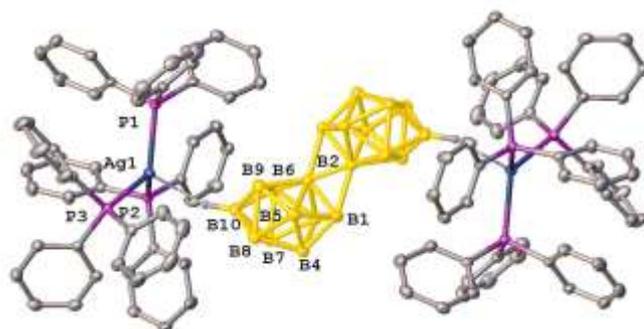


Рис. 176. Фрагмент $[(\text{PPh}_3)_6\text{Ag}_2[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]]$ (исходный монокристалл **101**) при 120 К (эллипсоиды тепловых колебаний атомов показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода опущены (за исключением координированных к атомам серебра).

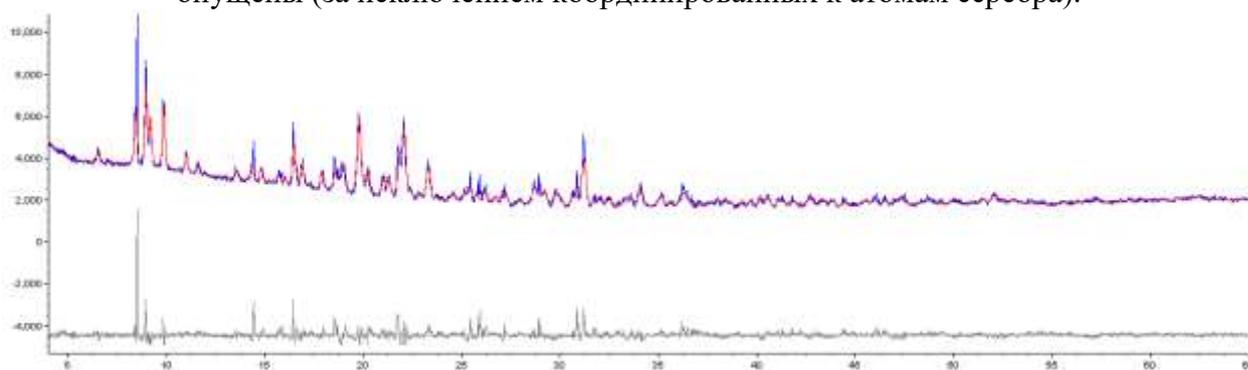


Рис. 177. Экспериментальная (синий) и рассчитанная (красный) дифрактограмма комплекса **101** и их разница (серый).

При УФ-облучении монокристалл **101** трансформировался в монокристалл соединения **104**, что сопровождалось потемнением кристалла, связанным, по-видимому, с частичным восстановлением серебра под действием УФ-облучения.

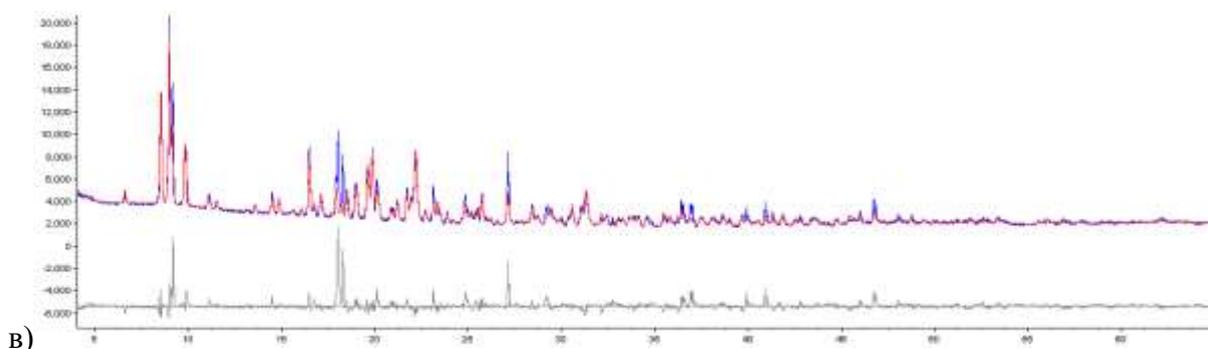
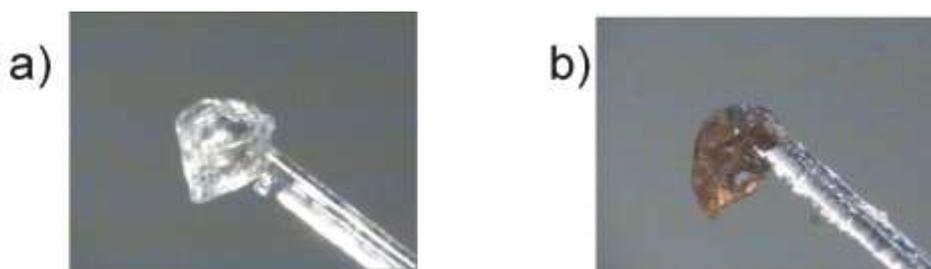


Рис. 178. Фотография монокристалла **101** до (а) и после (б, **104**) УФ-облучения и (в) дифрактограмма кристалла **104**: экспериментальная (синий) и рассчитанная (красный) и их разница (серый)

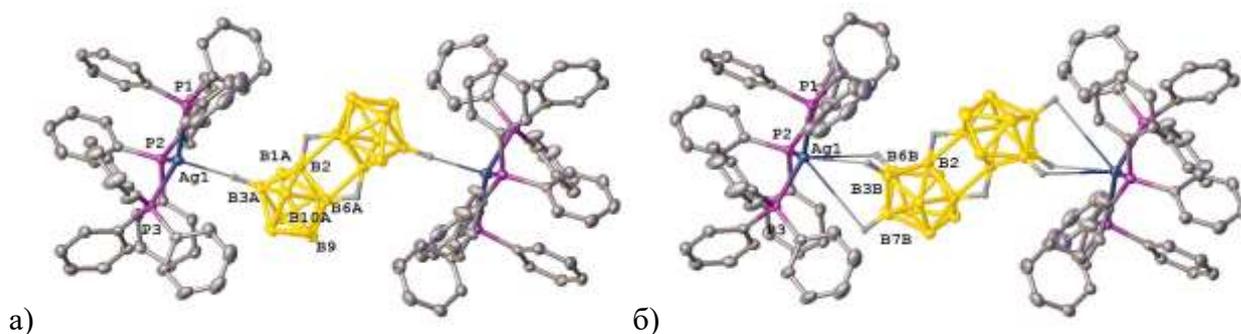


Рис. 179. Фрагмент $[(\text{PPh}_3)_6\text{Ag}_2(\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18})]$ (**104**) при 120 К (эллипсоиды тепловых колебаний атомов показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода опущены (за исключением координированных к атомам серебра); (а) и (б) представляют основной и минорный компоненты кристалла, соответственно.

Для проведения обратной изомерии кристалл **104** нагревали до температуры 440 К (167 °С), оставляли при этой температуре на 30 мин и затем охлаждали. Данные РФА полученного кристалла **101a** представлен на рис. 180.

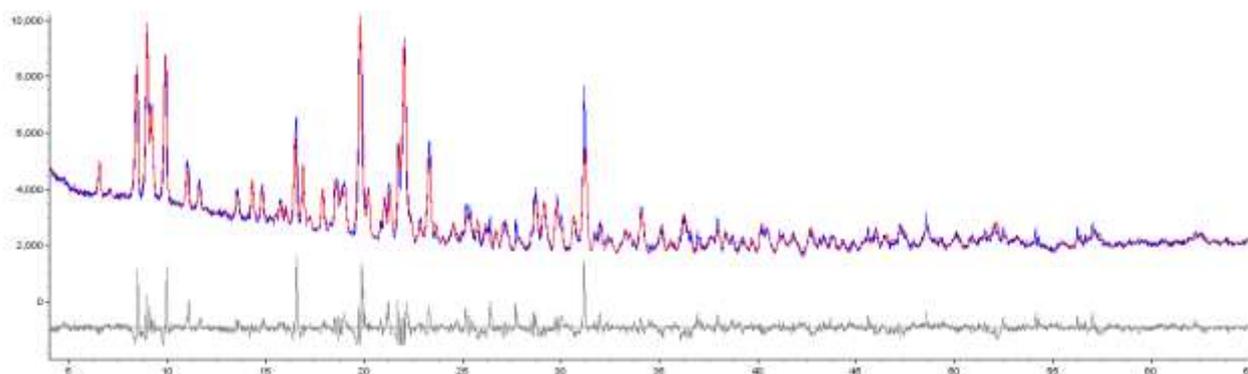
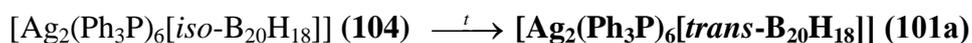


Рис. 180. Экспериментальная (синий) и рассчитанная (красный) дифрактограмма кристалла **101a** и их разница (серый).

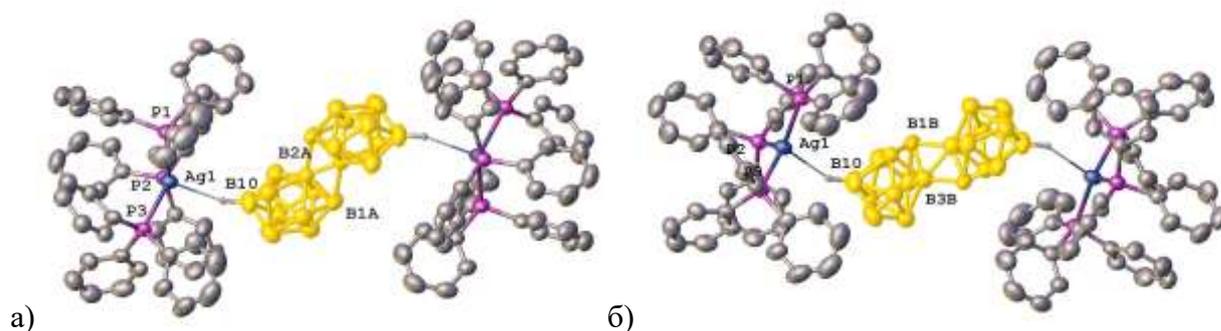


Рис. 181. Фрагмент $[(\text{PPh}_3)_6\text{Ag}_2(\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18})]$ (монокристалл **101a**) при 363 К (эллипсоиды тепловых колебаний атомов показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода опущены (за исключением координированных к атомам серебра).

Кристаллографические данные для монокристаллов 101, 104 и 101a депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1053534–1053536).

VI.10.2. Твердофазные превращения в кристалле $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($105 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow 105$)

Монокристалл комплекса $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($105 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) нагревали до температуры 167 °С в течение 2 ч. После этого проводили рентгеноструктурные исследования полученного монокристалла **105**. Согласно полученным данным, из кристалла полностью выветрилась молекула ацетонитрила, тем не менее, изомеризации $[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ не произошла. Полученные после нагревания монокристалл соответствует соединению $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]]$.

VI.10.3. Изомерия в комплексах свинца(II) с Bipy ($108 \rightarrow 113$; $109 \rightarrow 114$)

Монокристалл комплекса $\{[\text{Pb}(\text{Bipy})_2(\text{NO}_3)_2][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]\}$ (**108**) облучали Хе лазером в течение 2 ч, после РСА исследований полученного монокристалла **113** оказалось, что при УФ облучении протекает полная конверсия *транс*-формы димерного аниона в *изо*-форму с образованием соединения $\{[\text{Pb}(\text{Bipy})_2(\text{NO}_3)_2][\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]\}$ (**113**).

Монокристалл комплекса $[\text{Pb}(\text{Bipy})_4][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**109**) облучали Хе лазером в течение 2 ч. После РСА исследований полученного монокристалла **114** наблюдали полную конверсию *транс*-формы димерного аниона в *изо*-форму с образованием соединения $[\text{Pb}(\text{Bipy})_4][\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**114**).

VI.11. Синтез и данные ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии солей пергалогенированного аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$

Соли $\text{R}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{R} = \text{K}^+, \text{Et}_3\text{NH}^+, \text{Ph}_4\text{P}^+$) перекристаллизовывали из концентрированных растворов соответствующих солей в ацетонитриле, DMF или дистиллированной воде. Полученные кристаллы отфильтровывали от маточных растворов и высушивали. Выходы 70-95%.

$[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**115**). Найдено, %: С, 21.52; Н, 4.44; N, 4.11; В, 16.15; Cl, 53.27. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$: С, 21.67; Н, 4.55; N, 4.21; В, 16.26; Cl, 53.31. ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3147, 3168; $\nu(\text{BCl})$ 1156, 1003 cm^{-1} . ^{11}B NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 4.44$ (2В, s, V_{ap}); -2.85 (8В, s, V_{eq}).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**116**). Найдено, %: С, 50.43; Н, 3.44; В, 9.37. Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$: С, 50.51; Н, 3.53; В, 9.47. ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{BCl})$ 1158, 999 cm^{-1} . ^{11}B NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 4.21$ (2В, s, V_{ap}); -2.68 (8В, s, V_{eq}).

K₂[B₁₀Cl₁₀] (117): Вычислено, %: К, 14.46; В, 19.99. Найдено, %: К, 14.11; В, 19.72. ¹¹**B NMR** ([D₇]DMF): δ = 4.15 (2В, s, В_{ap}); -2.52 (8В, s, В_{eq}). **ИК** кристаллов **117**·DMF·2H₂O (ν, см⁻¹): ν(OH) 3596, 3514; ν(CO) 1670; ν(BCl) 1165, 1004; δ(НОН) 1604. **ИК** кристаллов **117**·3H₂O (ν, см⁻¹): ν(OH) 3594, 3510; ν(BCl) 1164, 1001; δ(НОН) 1605.

Для Cs₂[B₁₀Cl₁₀] в воде были получены две фракции кристаллов, первая фракция 2·H₂O выпадала из растворов в течение суток (выход 75%), которую отфильтровывали и кристаллы использовали для рентгеноструктурных исследований. Образование второй фракции наблюдалось через 3-5 дней. Выход 2 фракции 10%.

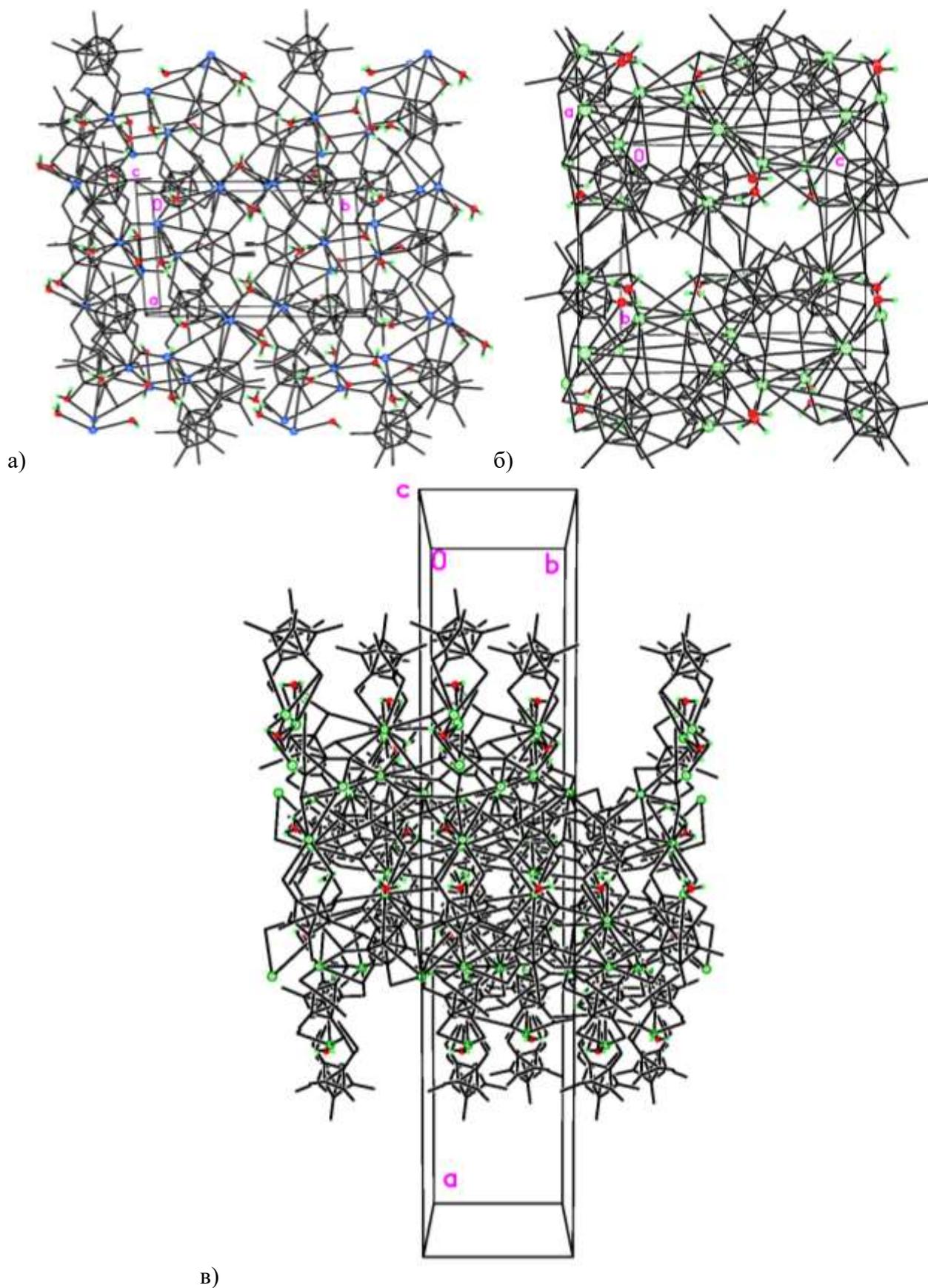
Cs₂[B₁₀Cl₁₀] (118): Вычислено, %: Cs, 36.49; В, 14.84. Найдено, %: К, 36.28; В, 14.66. **ИК** кристаллов **118**·H₂O (ν, см⁻¹): ν(OH) 3611, 3450br; ν(BCl) 1162, 1007; δ(НОН) 1602. **ИК** кристаллов **118**·2H₂O (ν, см⁻¹): ν(OH) 3610, 3643br; ν(BCl) 1161, 1004; δ(НОН) 1604. ¹¹**B NMR** ([D₇]DMF): δ = 4.07 (2В, s, В_{ap}); -2.48 (8В, s, В_{eq}).

Кристаллы **116** · 3CH₃CN (*CCDC 1428020*), **117** · DMF·2H₂O (*CCDC 1470856*), **117**·3H₂O (*ICSD 431072*), **118**·H₂O (*ICSD 431073*), **118**·2H₂O (*ICSD 431074*) получены из соответствующих растворов.

Таблица 16. Некоторые межатомные расстояния [Å], укороченные по отношению к сумме ВДВ радиусов, в сольвате **117**·3H₂O^a (*здесь и далее: жирным шрифтом выделены атомы, участвующие в специфических взаимодействиях Cl...X по данным ЯКР*)

A	X	r _{exp} (A-X)	θ(X-Cl _i -B _i)	Δq _{zz} (Cl)	A	X	r _{exp} (A-X)	θ(X-Cl _i -B _i)	Δq _{zz} (Cl)
Polyhedron I					Polyhedron II				
C11	K1	3.207	122.73	-0. -0.004 pк1	C11A	K3	3.242	96.05	-0.028pк3
C11	K1	3.411	158.29	+0.023 pк1	C11A	K2	3.916	92.30	-0.017pк2
C12	K1	3.201	106.13	-0.023 pк1	C11A	K4	3.482	93.28	-0.023pк4
C13	K4	4.032	103.63	-0.013 pк4	C12A	K1	3.470	119.62	-0.006pк1
C14	K4	3.272	116.39	-0.111pк4	C12A	K2	3.253	109.88	-0.019pк2
C15	K1	4.213	100.85	-0.012 pк15	C13A	K4	3.304	98.92	-0.026 pк4
C15	K2	3.184	122.56	-0.004 pк15	C14A	K3	3.493	93.88	-0.023 pк3
C16	K1	3.449	96.22	-0.023pк1	C14A	K4	3.528	94.90	-0.022pк4
C16	K4	3.395	113.04	-0.014pк4	C15A	K2	4.297	88.99	-0.013pк2
C17	K3	4.265	95.43	-0.0125pк3	C15A	K3	3.387	95.60	-0.026pк3
C17	K4	3.262	116.89	-0.011pк4	C16A	K1	3.708	116.48	-0.008pк1
C17	K4	4.206	94.75	-0.013 pк4	C16A	K2	3.205	110.28	-0.019pк2
C18	K3	3.920	143.13	-0.015 pк3	C110A	K2	3.279	106.70	-0.021pк2
C19	K1	3.455	97.37	-0.023 pк1	C110A	K3	3.439	106.58	-0.018pк3
C19	K2	3.936	107.20	-0.012 pк2	C17A	H6B	2.549	107.71	-0.044pн6в
C12	H3B	2.510	104.20	-0.052 pн3в	C18A	O5	3.250	106.99	-0.022pо5
C13	H3A	2.757	101.06	-0.042 pн3а	C18A	H5A	2.277	110.47	-0.054pн5а
I5	O2	3.062	100.24	-0.0315pо2	C19A	H2A	2.830	113.06	-0.024pн2а
C19	H4A	2.615	134.18	+0.026pн4а	C19A	H4B	2.400	103.94	-0.060pн4в
C110	O5	3.201	111.04	-0.019pо5					
C110	H6A	2.669	99.72	-0.048pн6а					
C110	H5B	2.340	108.83	-0.054pн5в					

^a θ – углы между ковалентными связями В–Cl bonds и укороченные расстояния X...Cl; Δq_{zz} – относительный вклад атома X в градиент электрического поля атомов хлора.



в)
Рис. 182. Фрагмент упаковки (а) кристаллов $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ (**117**· $3H_2O$) (вид вдоль оси c), (б) кристаллов $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2H_2O$ (**118**· $2H_2O$) (вид вдоль оси a), (в) фрагмент упаковки кристаллов $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot H_2O$ (**118**· H_2O) (вид вдоль оси c).

Таблица 17. Некоторые межатомные расстояния [\AA], укороченные по отношению к сумме ВДВ радиусов в сольвате $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**118**· $2\text{H}_2\text{O}$)

АТОМ А	АТОМ X	$r_{\text{exp}}(\text{A-X}), \text{\AA}$	$\Delta_{\text{BONDI}}, \text{\AA}$	$\theta^0_{(\text{X-Cl-Bi})}$	$\Delta q_{zz}(\text{C}, \text{arb.u.})$
Cl6	H2B	2.863	0.087	100.7	-0.038 ρ_{H2B}
Cl7	H1A	2.536	0.414	99.4	-0.056 ρ_{H1A}
Cl10	H2A	2.570	0.380	95.8	-0.057 ρ_{H2A}
Cl11	Cs2B	3.560	0.190	96.4	-0.021 ρ_{Cs2B}
Cl1	Cs2B	3.611	0.139	103.8	-0.018 ρ_{Cs2B}
Cl2	Cs2B	3.488	0.262	109.3	-0.016 ρ_{Cs2B}
Cl3	Cs1	3.651	0.099	104.4	-0.017 ρ_{Cs1}
Cl3	Cs2B	3.520	0.230	104.8	-0.018 ρ_{Cs2B}
Cl5	Cs2A	3.647	0.103	110.6	-0.013 ρ_{Cs2A}
Cl5	Cs2B	3.500	0.250	104.10	-0.019 ρ_{Cs2A}
Cl6	Cs1	3.516	0.234	103.2	-0.019 ρ_{Cs1}
Cl6	Cs2A	3.551	0.199	103.4	-0.019 ρ_{Cs2A}
Cl7	Cs1	3.743	0.003	106.5	-0.014 ρ_{Cs1}
Cl8	Cs1	3.492	0.258	121.2	-0.005 ρ_{Cs1}
Cl9	Cs2A	3.727	0.023	104.76	-0.015 ρ_{Cs2A}
Cl10	Cs1	3.730	0.020	122.95	-0.002 ρ_{Cs1}

^a $\Delta_{\text{BONDI}} = r_{\text{exp}}(\text{A-X}) - \text{vdW}$; θ – the angles between the covalent B–Cl bonds and the shortened X...Cl distances; Δq_{zz} – relative contributions of X atoms into the EFG(Cl).

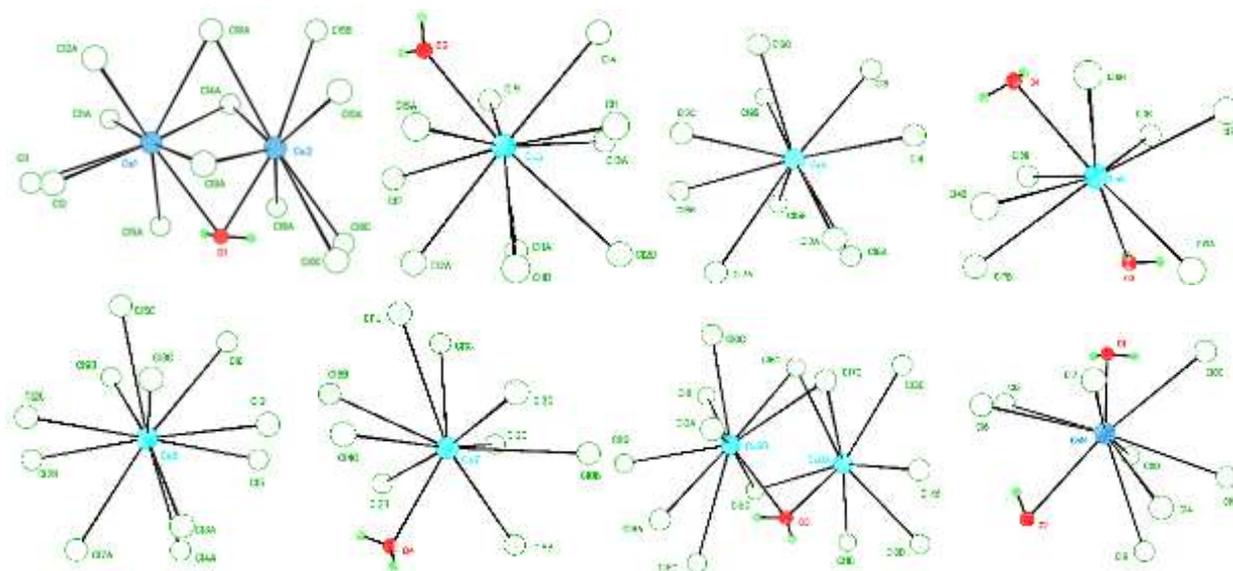


Рис. 183. Ближайшее окружение атомов цезия в структуре $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**118**· H_2O). Атомы Cs1 и Cs8 разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.85 : 0.15 и 0.7 : 0.3.

Таблица 18. Некоторые межатомные расстояния [\AA], укороченные по отношению к сумме ВДВ радиусов в сольвате $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**118**· H_2O).

A	X	r_{exp} (A-X)	θ (X-Cl _i -B _j)	$\Delta q_{zz}(\text{Cl})$
Polyhedron I				
Cl1	Cs3	3.543	105.6	-0.018 ρ_{Cs3}
Cl1	Cs1	3.704	101.64	-0.017 ρ_{Cs1}
Cl2	Cs1	3.592	106.8	-0.016 ρ_{Cs1}
Cl5	Cs6	3.546	109.9	-0.015 ρ_{Cs6}
Cl6	Cs9	3.738	120.9	-0.004 ρ_{Cs9}
Cl6	H2B	2.635	107.4	-0.04 ρ_{H2B}
Cl7	Cs9	3.632	123.9	0.0014 ρ_{Cs9}
Cl8	Cs4	3.574	113.2	-0.012 ρ_{Cs4}
Cl10	Cs9	3.608	106.3	-0.016 ρ_{Cs9}
Polyhedron II				
Cl1A	Cs3	3.596	98.7	-0.020 ρ_{Cs3}
Cl2A	Cs3	3.562	100.7	-0.020 ρ_{Cs3}
Cl4A	Cs1	3.692	100.7	-0.018 ρ_{Cs1}
Cl5A	Cs3	3.628	100.0	-0.019 ρ_{Cs3}
Cl5A	H1A	2.568	116.4	-0.024 ρ_{H1A}
Cl6A	Cs4	3.446	106.2	-0.019 ρ_{Cs4}
Cl6A	Cs1	3.595	110.3	-0.014 ρ_{Cs1}
Cl6A	Cs2	3.677	99.05	-0.019 ρ_{Cs2}
Cl7A	Cs5	3.648	109.9	-0.013 ρ_{Cs5}
Cl7A	Cs6	3.661	105.3	-0.016 ρ_{Cs6}
Cl8A	Cs8B	3.394	118.4	-0.008 ρ_{Cs8B}
Cl8A	H3A	2.762	124.0	-0.003 ρ_{H3A}
Cl10A	Cs2	3.309	102.7	-0.023 ρ_{Cs2}
Cl10A	Cs5	3.730	105.9	-0.015 ρ_{Cs5}
Polyhedron III				
Cl8C	H1B	2.648	120.5	-0.12 ρ_{H1B}
Cl9C	Cs6	3.571	109.5	-0.15 ρ_{Cs6}
Cl9C	Cs9	3.668	110.0	-0.13 ρ_{Cs9}
Cl9C	Cs9	3.668	110.0	-0.13 ρ_{Cs9}
Cl10C	Cs10	3.691	107.3	-0.15 ρ_{Cs10}

Cl1B	Cs5	3.640	119.6	-0.06 ρ_{Cs4}
Cl2B	Cs7	3.581	116.6	-0.09 ρ_{Cs7}
A	X	r_{exp} (A-X)	θ (X-Cl _i -B _j)	$\Delta q_{zz}(\text{Cl})$
Cl2B	Cs6	3.702	106.3	-0.15 ρ_{Cs6}
Cl3B	Cs5	3.674	118.6	-0.06 ρ_{Cs5}
Cl3B	H4A	2.593	108.5	-0.40 ρ_{H4A}
Cl4B	Cs5	3.604	123.0	-0.02 ρ_{Cs5}
Cl4B	H4B	2.539	101.45	-0.54 ρ_{H4B}
Cl5B	Cs4	3.679	105.2	-0.16 ρ_{Cs4}
Cl5B	Cs2	3.678	134.7	+0.10 ρ_{Cs2}
Cl6B	Cs7	3.627	116.9	-0.08 ρ_{Cs7}
Cl6B	Cs8A	3.428	105.8	-0.19 ρ_{Cs8A}
Cl9B	Cs4	3.619	101.3	-0.19 ρ_{Cs4}
Cl9B	Cs6	3.442	115.9	-0.10 ρ_{Cs6}
Polyhedron IV				
Cl1C	Cs7	3.646	105.3	-0.016 ρ_{Cs7}
Cl2C	Cs4	3.542	110.6	-0.014 ρ_{Cs4}
Cl3C	Cs7	3.428	104.4	-0.020 ρ_{Cs7}
Cl3C	Cs8A	3.573	109.7	-0.014 ρ_{Cs8A}
Cl4C	H3B	2.518	111.35	-0.38 ρ_{H3B}
Cl5C	Cs8A	3.634	107.9	-0.15 ρ_{Cs8A}
Cl5C	Cs8A	3.634	107.9	-0.15 ρ_{Cs8A}
Cl6C	Cs4	3.492	108.6	-0.16 ρ_{Cs4}
Cl6C	Cs8A	3.507	107.7	-0.17 ρ_{Cs8A}
Cl6C	Cs8B	3.614	99.6	-0.19 ρ_{Cs8B}
Cl8C	Cs2	3.467	115.6	-0.11 ρ_{Cs2}

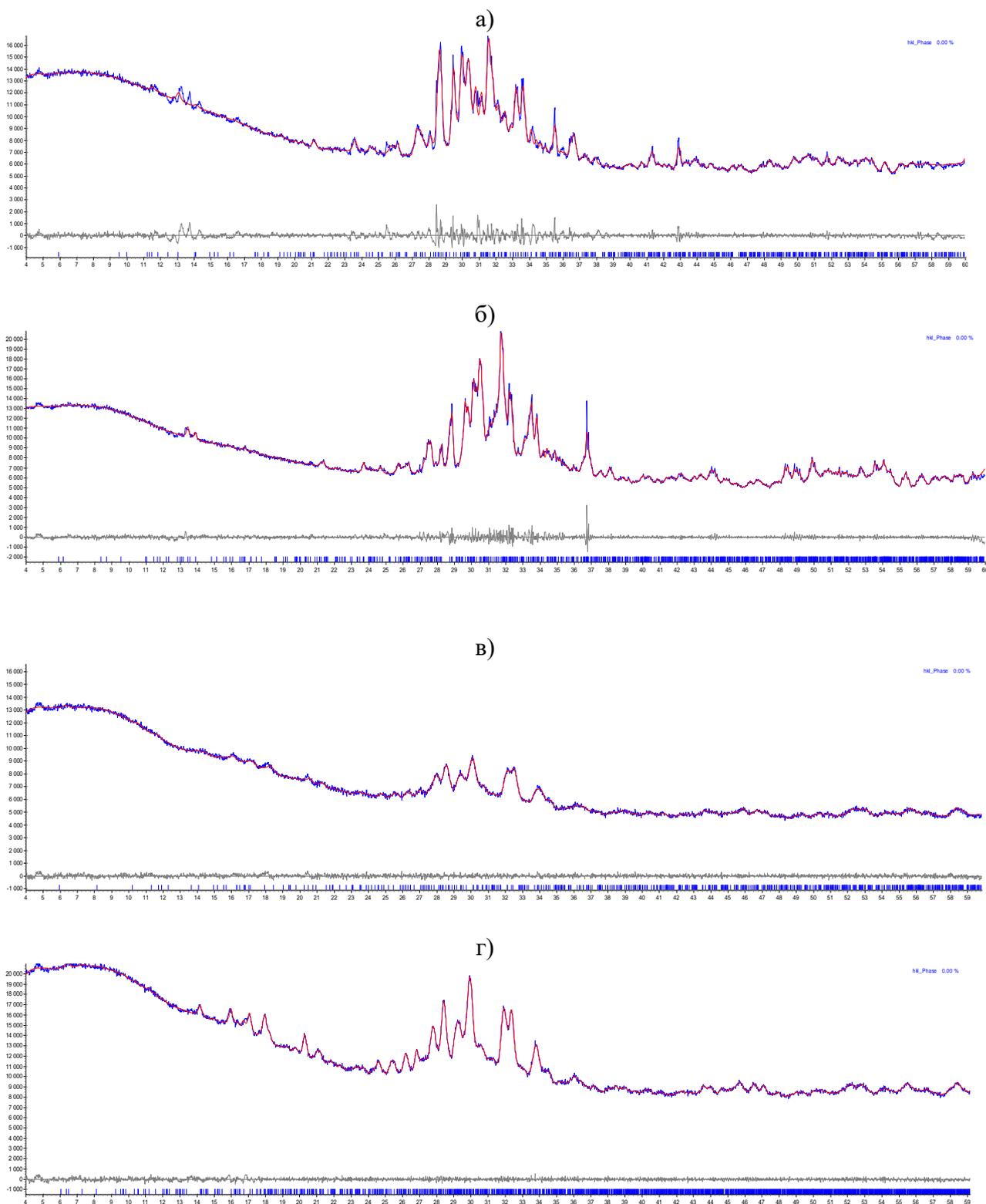


Рис. 184. Теоретическая (красная) и экспериментальная (синия) рентгенограммы кристаллов: а) $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**117**· $3\text{H}_2\text{O}$), б) $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**117**· $\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), в) $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**118**· $2\text{H}_2\text{O}$), г) $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**118**· H_2O).

VI.12. Синтез катионно-анионных соединений с декагидро-клозо-декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

Катионно-анионные соединения, содержащие катионы $[LH]^+$ и $[LH_2]^{2+}$ и анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, получали следующим образом. К раствору, содержащему $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (0.01 моль) в воде, приливали раствор, содержащий соль $CuCl$ или $FeCl_2$ или $FeCl_3$ (0.01 моль) и двукратный избыток лиганда L ($L = BPA, Phen$) (0.02 моль). Наблюдали образование смеси кристаллов красных, оранжевых и желтых цветов. Кристаллы разделяли механически и отбирали пригодные для РСА. Методом РСА установлена структура соединений $(HBPA)_2(H_2BPA)[B_{10}H_{10}]_2 \cdot 2H_2O$ (**119**· $2H_2O$), $[H(Phen)]_2[B_{10}H_{10}]$ (**120**), $[H_2(Phen)_{4.5}][B_{10}H_{10}]$ (**121**).

$(HBPA)_2(H_2BPA)[B_{10}H_{10}]_2$ (119): Найдено, %: С, 47.23; Н, 6.20; N, 16.61; В, 28.35. Вычислено для $C_{30}H_{51}N_9B_{20}$: С, 47.79; Н, 6.82; N, 16.72; В, 28.68. ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): $\nu(NH)$ 3342; $\nu(BH)$ 2480; $\nu(BPA)$ 1600–700 см^{-1} .

$[H(Phen)]_2[B_{10}H_{10}]$ (120): Найдено, %: С, 56.84; Н, 5.66; N, 11.51; В, 22.35. Вычислено для $C_{24}H_{28}N_4B_{10}$: С, 59.98; Н, 5.87; N, 11.66; В, 22.49. ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): $\nu(NH)$ 3170, 3152; $\nu(BH)$ 2476; $\nu(BPA)$ 1600–700 см^{-1} .

$[H_2(Phen)_{4.5}][B_{10}H_{10}]$ (121): Найдено, %: С, 73.92; Н, 5.42; N, 14.51; В, 6.10. Вычислено для $C_{108}H_{95}N_{18}B_{10}$: С, 73.99; Н, 5.46; N, 14.38; В, 6.17. ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): $\nu(NH)$ 3165; $\nu(BH)$ 2469; $\nu(BPA)$ 1600–700 см^{-1} .

Для ВРА процесс протонирования проведен также в системе ацетонитрил/ТФУ. К раствору, содержащему $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (0.01 моль) в ацетонитриле, приливали раствор, содержащий двукратный избыток ВРА (0.02 моль) в том же растворителе. Затем добавляли 3 мл трифторуксусной кислоты. Наблюдали образование желтых кристаллов $(NHEt_3)(HBPA)[B_{10}H_{10}] \cdot 2CH_3CN$, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 75%.

$(NHEt_3)(HBPA)[B_{10}H_{10}]$ (122). Найдено, %: С, 49.01; Н, 8.92; N, 14.11; В, 27.15. Найдено для $C_{16}H_{35}N_4B_{10}$: С, 49.08; Н, 9.01; N, 14.31; В, 27.61. ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): $\nu(NH)$ 3346, 3065; $\nu(BH)$ 2478; $\delta(HCH)$ 1600–700.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Kuznetsov N. T. Reactivity of Polyhedral Cluster Anions B_n (n = 10, 12) as Spatial Aromatic Systems // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. Suppl. 1. S68.
3. Zhizhin K. Yu., Zhdanov A. P., Kuznetsov N. T. Derivatives of *closo*-decaborate anion [B₁₀H₁₀]²⁻ with *exo*-polyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. No. 14. P. 2089.
4. Sivaev I. B., Prikaznov A. V., Naoufal D. Fifty years of the *closo*-decaborate anion chemistry // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. No. 11. P. 1149.
5. F. Teixidor, C. Viñas, A. Demonceau, R. Núñez. Boron clusters: Do they receive the deserved interest? // Pure Appl. Chem. 75 (2003) 1305-1313.
6. Н. Т. Кузнецов, С. П. Ионов, К. А. Солнцев. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры, Москва: Наука, 2009, стр. 488.
7. Boron Science: New Technologies and Applications. Ed. N. S. Hosmane, CRC Press, 2012.
8. Aftandilian V.D. B₁₁H₁₄⁻ anion salts. — Pat. 3458531 (USA).
9. Goddart T.P., Thatcher D.N. Coprecipitated Pyrotechnic Composition Processes and Products. Pat. 4135956 (USA).
10. Peneroux J. Preparation de L'ion enrichi en bore 10 en vue de son utilisation en solution aqueuse comme absorbuere de netrons dans un reacteur nucleaire eue lourde. — Cif-Suz-Yvette (France): Commisariat a l'elergie atomique rapport CEA-R-4446. 1973. P. 133.
11. Heying T.L. Polymers containing clusters of boron atoms. In: Progress in boron chemistry. 1970. V. 2. P. 119-141.
12. Knoth W.H. Polyamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Pat. 3354121 (USA).
13. L. N. Goswami, L. Ma, Sh. Chakravarty, Q. Cai, S. S. Jalisatgi, and M.F. Hawthorne. Discrete nanomolecular polyhedral borane scaffold supporting multiple gadolinium(III) complexes as a high performance MRI contrast agent // *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 1694–1700.
14. J. Plesek. Potential applications of the boron cluster compounds // *Chem. Reviews* 92 (1992) 269-278.
15. Sivaev, I. B., Bregadze, V. I., and Kuznetsov, N. T. 2002. Derivatives of the *closo*-dodecaborate anion and their application in medicine. *Russ. Chem. Bull.*, 51, 1362–74.

16. Sivaev, I. B. and Bregadze, V. V. 2009. Polyhedral boranes for medical applications: Current status and perspectives. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1433–50.
17. Химия неорганических гидридов: Сб. науч. тр./ Отв. ред. Н.Т. Кузнецов. – М.: Наука, 1990. 288 с.
18. Lipscomb W.N. Boron hydrides. New York. Amsterdam: W.H. Benjamin. 1963. 275 p.
19. Longuet-Higgins H.C., Roberts M.V. The electronic structure of icosahedron of boron atoms // *Proc. Royal Soc. (London)*, 1955, V.A 230, N.1180, p. 110-119.
20. Пирсон Р. Дж., Жесткие и мягкие кислоты и основания // *Успехи химии*, 1971. Т. 40. Вып. 7, С. 1259-1282.
21. Miller, H.C., Miller, N.E., Muetterties, E.L., Synthesis of Polyhedral Boranes // *J. Am. Chem. Soc.* 1963, v. 85, no. 23, p. 3885.
22. Greenwood, N.N., Morris, J.H., Synthesis of the $B_{12}H_{12}^{2-}$ anion // *Proc. Chem. Soc.*, 1963. no. 11. p. 338.
23. Агафонов А.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Получение гексагидро-клозо-гексаборатного аниона $[B_6H_6]^{2-}$ // *Координационная химия*, 1980, т. 6., № 11, с 1767-1768.
24. Fuller, D.J., Kepert, D.L., Skelton, B.W., White, A.H. Structure, Stereochemistry and Novel 'Hydrogen Bonding' in Two Bipyridinium Salts of the $B_{10}H_{10}^{2-}$ Anion // *Australian J. Chem.*, 1987, v. 40, no. 12. p. 2097.
25. Chantler, C.T., Maslen, E.N., Charge Transfer and Three-Centre Bonding in Monoprotonated and Diprotonated 2,2-Bipyridylum *closo*-Decaboron Hydride // *Acta Cryst. B.* 1989, v.45, no. 3. p. 290.
26. Shoham, G., Schomburg, D., Lipscomb W.N., The Crystal and Molecular Structure of $[B_{12}H_{12}][NEt_3H]$ // *Cryst. Struct. Comm.*, 1980, v. 9, no. 2. p. 429.
27. Орлова А.М., Мустяца В.Н., Гоева Л.В., и др. // *Журнал неорганической химии*, 1996. Т.41. № 10. С. 1599.
28. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Иванов С.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Дека- и додекабораты этилендиаммония. // *Координац. химия*. 1992. Т.18. №4. С. 378-381.
29. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Алкиламмониевые соли *клозо*-декаборатов. // *Координац. химия*. 1992, т. 18, № 4. С.382-386.
30. Кацер С.Б., Малинина Е.А., Мустяца В.Н., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Кристаллическая структура $[(CH_3)_3NH]_2B_{10}H_{10}$ и $[(CH_3)_2NH_2]_2B_{12}H_{12} \cdot 2DMFA$. Трехцентровые связи в *клозо*-борановых анионах. // *Координац. химия*. 1992, Т. 18, № 4. С.387-392.

31. Полякова И.Н., Мустяца В.Н., Кузнецов Н.Т. Кристаллография. Crystal structure of aminoguanidinium hexahydro-*closo*-hexaborate dihydrate, $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{B}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2002, Т. 47, № 1, р. 54-57.
32. Кузнецов И.Ю., Винницкий Д.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Бутман Л.А. Новый бороводородный анион $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. // Доклады АН СССР. 1985. Т.28. № 4. С. 873-880.
33. И.Н. Полякова, В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Строение ундекагидродекаборатного аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$. Кристаллические структуры $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Naph}]\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ // Кристаллография, 2004, т.49. №5, с.855-859..
34. Sh.G. Shore, E. J. M. Hamilton, A. N. Bridges et al. The Solid State Structure of $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ and Its Dynamic NMR Spectra in Solution // *Inorganic Chemistry.*, 2003, v. 42, no. (4), р. 1175.
35. И.Н. Полякова, Е.А.Малинина, В.В. Дроздова, Н.Т.Кузнецов. Изоморфное замещение катиона Cu^{2+} на 2H^+ в комплексе бис(аминогуанидин)меди(II). Кристаллические структуры $(\text{Cu}_{0.61}\text{H}_{0.78}\text{Agu}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $(\text{HAgu})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ // Кристаллография, 2009, т. 54, № 5, 878-88.
36. Е.А.Малинина, В.Н.Мустяца, Л.В.Гоева, Н.Т.Кузнецов. *Клозо*-бораты аминогуанидиния, особенности их взаимодействия с солями меди (II) в водных растворах. // Координац. химия. 2001. Т.27. № 6. С.403-406.
37. Е.А.Малинина, Л.В.Гоева, В.В. Авдеева, Н.Т. Кузнецов. Специфические взаимодействия в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 735-745.
38. Е. А. Малинина, Л. В. Гоева, Н. Т. Кузнецов. Многоцентровые взаимодействия в координационных соединениях свинца (II) с кластерными анионами бора $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) и их производными // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 3. С. 464-471.
39. Вировец А.В., Вакуленко Н.Н., Волков В.В., Подберезская Н.В. Кристаллическая структура ди(1-*n*-додецилпиридиний)декагидро-*клозо*-декабората(2-) $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ // Журн. структурной химии, 1994, т. 35, № 3, с. 72.
40. Brint, P., Healy, E. F., Spalding, T. R., Whelan, T. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, р. 2515.
41. P. Brint, J.P. Cronin, E. Seward, T. Whelan. Bonding in clusters. Part 6. An evaluation of Stone's theory of bonding in *closo*-borane anions, through MNDO calculations // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983. р. 975.
42. R.L. DeKock, C.P. Jasperse. MNDO Studies of Proton Affinity as a Probe of Electronic Structure. 2. Boranes and Carboranes // *Inorg. Chem.*, 1983. 22. р. 3843.

43. Мебель А. М., Чаркин О. П., Кузнецов И. Ю., Солнцев К. А., Кузнецов Н. Т. Теоретическое исследование структуры и миграционной нежесткости *клозо*-боранов $B_6H_7^-$ и LiB_6H_7 . // Ж. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1685.
44. Кузнецов И. Ю., Солнцев К. А., Кузнецов Н. Т. Теоретическое исследование стабильности и неэмпирический квантово-химический расчет аниона $B_6H_6^{2-}$ и его протонированных и литиевых производных. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 138.
45. Мебель А. М., Чаркин О. П., Солнцев К. А., Кузнецов Н. Т. Теоретическое исследование структуры и миграционной нежесткости аниона $B_{10}H_{11}^-$. // Ж. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 2263.
46. Мустьяца В.Н., Вотинова Н.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Новый полиэдрический анион $B_{10}H_{11}^-$. // Докл. АН СССР. 1988. Т.301. №6. С.1396.
47. В. И. Пономарев, К. А. Солнцев, В.Н. Мустьяца, Н.Т. Кузнецов. Строение аниона $B_{10}H_{11}^-$ // Координац. химия, 1991, Т. 17, С.640–644.
48. В. И. Пономарев, К. А. Солнцев, В.Н. Мустьяца, Н.Т. Кузнецов. Структура $[PPh_3C_2H_5][B_{10}H_{11}]$ при 110 К // Координац. химия, 1992, Т. 18, С. 372–377.
49. И.Н. Полякова, В.Н. Мустьяца, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Синтез ундекагидродекаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$. Кристаллические структуры $[Ph_3PC_2H_5Naph]B_{10}H_{11}$ and $[Ph_3PEt]_2B_{10}H_{10}$ // Кристаллография. 2004. Т. 49. С. 767–771.
50. Мустьяца В.Н., Солнцев К.А., Сахаров С.Г., Кузнецов Н.Т. Миграция протона в анионе $B_{10}H_{11}^-$. // Докл. АН.1998. Т. 358. № 1. С. 68.
51. Forster, D., Scheins, S., Luger, P. Electron Density and Bonding in Borates: An Experimental Study of Tetrabutylammonium Heptahydrido-hexaborate, $[(C_4H_9)_4N][B_6H_7]$ // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, no.20, pp. 3169.
52. Полянская Т.М., Дроздова М.К., Волков В.В., Мякишев К.Г. Кристаллическая структура $[Mn(1,10-C_{12}H_8N_2)_3](B_6H_7)_2$ // Журнал структурной химии, 2009, т. 50, № 2, с. 381.
53. Мебель А. М., Чаркин О. П., Солнцев К. А., Кузнецов Н. Т. Теоретическое исследование структуры и миграционной нежесткости аниона $B_{12}H_{13}^-$. // Ж. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 6. С. 1444-1448.
54. Volkov, O., Hu Ch., Kölle, U., Paetzold, P. The structure of the tricosahydrotetracosaborate anion $B_{24}H_{23}^{3-}$ // *Z. anorg. Allg. Chem.* 2005, Bd. v. 631. S. 1909.
55. Paetzold P., Bettinger H.F., Volkov O. The Anions $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ and $[B_{36}H_{34}]^{4-}$ from the Thermal Protolysis of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, *ZAAC*, 2007, V. 633, no. 5-6, p. 846–850.
56. Е.А.Малинина, В.В.Дроздова, А.Ю.Быков, О.Н.Белоусова, И.Н.Полякова, К.Ю.Жижин, Н.Т.Кузнецов. Комплексные соединения кластеров золота с *клозо*-

- бороводородными анионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. // Докл. Академии Наук. 2007. Т. 414. № 4. С. 484-486.
57. Mebel A.M., Najafian K., Charkin O.P. An ab initio study of protonation of $B_{12}H_{12}^{2-}$. Structure and nonrigidity of $B_{12}H_{13}^-$ and formation of $B_{12}H_{11}^-$ and $B_{24}H_{23}^{3-}$ // *J. Mol. Struct (Theochem)* 1999, v. 187, p. 461.
58. Агафонов А.В., Винницкий Д.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Микоян З.Н., Рюриков В.Ф. Физико-химические свойства солей с анионом $B_6H_6^{2-}$. // Ж. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 355-356.
59. Винницкий Д.М., Кузнецов И.Ю., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Кристаллическая структура $K_2B_6H_6$ и $Cs_2B_6H_6$ // Ж. неорган. химии, 1987. Т.32. № 12. С. 3268-3272.
60. Климчук Г.С, Мустяца В.Н. Термические свойства декагидро-клозо-декаборатов щелочных металлов. // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания по химии гидридов. Душанбе. 1987. С. 44.
61. Климчук Г.С. Особенности термического разложения декагидро-клозо-декаборатов щелочных металлов. // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания по химии гидридов. Душанбе. 1987. С.18.
62. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Гоева Л.В. Соединения уранила с анионами $B_nX_n^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$). // Коорд. химия. 1981. Т. 7. № 2. С.232-235.
63. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Климчук Г.С. Клозо-додекабораты щелочноземельных металлов. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1978. Т. 14. № 11. С.2013-2020.
64. Успенская С.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Рентгеноструктурное исследование додекагидро-клозо-додекаборатов щелочных металлов. // Журн. структ. химии. 1975. Т. 16. № 3. С 482-484.
65. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И. Физико-химические свойства и особенности структуры тетрагидратов клозо-додекаборатов натрия. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 4. С 853-856.
66. Кузнецов Н.Т., Климчук Г.С. Додекагидро-клозо-додекабораты щелочных металлов. // Ж. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 5. С. 1218-1223.
67. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И. Кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства $CaB_{12}H_{12} \cdot 8H_2O$. // Изв. АН СССР, Неорг. матер. 1976. Т. 12. № 6. С. 1044-1048.
68. Knoth W.K., Miller H.C., Sauer J.C, Baltnis j..H., Chia Y.T., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. IV. Halogenation of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$. // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. N 2. P. 159-167.

69. Muetterties E.L., Baltnis J.H., Chia Y.T., Knoth W.N., Miller H.C. Chemistry of Boranes. VIII. Salts and Acids of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Inorg. Chem., 1964. Vol.3. N. 3. P.444-451.
70. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Раннев Н.В., Заводник В.Е. Кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства $SrB_{10}H_{10} \cdot 7H_2O$. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1366-1369.
71. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Раннев Н.В. Кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства шестиводного гидрата додекагидро-*клозо*-додекабората бария // Докл. АН СССР, 1973. Т. 221. N. 6. С. 1378-1380.
72. I. Tiritiris, Th. Schleid. Untersuchungen zur Kristallstruktur von Lithium-Dodekahydro-*closo*-dodekaborat aus wäßriger Lösung: $Li_2(H_2O)_7[B_{12}H_{12}]$ // Z. Anorg. Allg. Chem, 2002. 628. 1411-1418.
73. I. Tiritiris, Th. Schleid. Synthese und Kristallstruktur von Cadmium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hexahydrat, $Cd(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ // Z. Anorg. Allg. Chem., 2005. 631. 1593.
74. I. Tiritiris, Th. Schleid. Synthese, Kristallstruktur und thermischer Abbau von $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$. // Z. Anorg. Allg. Chem. , 2004. 630. 541-546.
75. I. Tiritiris, Ng.-D. Van, Th. Schleid. Synthesis and Crystal Structure of $Ni(H_2O)_6[B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$. // Z. Anorg. Allg. Chem., 2004. 630. 1763.
76. Nguyen Duc Van, Thesis: New salt-like dodecahydro-*closo*-dodecaborates and efforts for the partial hydroxylation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anions (Institut für anorganische Chemie der Universität, Stuttgart, 2009).
77. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Алиханова З.М., Ипполитов Е.Г. Карбамидные комплексы уранила с *клозо*-боратными анионами. // Журн. неорганической химии, 1981. Т. 26. № 5. С. 1331-1337.
78. Михайлов Ю.Н., Канищева А.С, Земскова Л.А., Мистрюков В.Э., Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А. Предварительное определение кристаллических структур комплексов уранила с нейтральными лигандами и *клозо*-боратными анионами $[UO_5CO(NH_2)_2]B_{10}H_{10} \cdot 2CO(NH_2)_2$ и $[UO_2 \cdot 5H_2O]B_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$. // Журн. неорганической химии, 1982. Т. 27. № 9. С. 2343-2349.
79. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. Комплексы додекагидро-*клозо*-додекабората уранила с мочевиной. // Журн. неорганической химии, 1981. Т. 26. № 9. С. 2501-2505.
80. Канаева О.А., Кузнецов Н.Т. Синтез додекагидрокловододекаборатов редкоземельных металлов. // Труды МИТХТ, 1972. Т. 2. № 2. С. 21-23.
81. Tiritiris I., Schleid Th., ZAAC, 2007, V. 634. No. 2, P. 317.

82. Канаева О.А., Климчук Г.С, Солнцев К.А. О соединениях таллия(I) с анионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Журн. неорганической химии, 1987. Т. 32. № 3. С. 803-805.
83. Канаева О. А., Кузнецов Н. Т., Сосновская О. О., Гоева Л. В. Синтез и физико-химические характеристики декаборат- и додекаборат-нитратов рубидия и цезия. // Ж. неорганической химии. 1980. Т. 25. С. 2380.
84. Кузнецов Н. Т., Климчук Г. С. Смешанные додекагидро-клого-додекаборат-хлориды рубидия и цезия. // Ж. неорганической химии. 1971. Т. 16. С. 1166.
85. Кузнецов Н. Т., Климчук Г. С, Канаева О. А. Синтез додекагидро-клого-додекаборат-галогенидов калия, рубидия и цезия. // Ж. неорганической химии. 1975. Т. 20. С. 2557.
86. Кузнецов Н. Т., Климчук Г. С, Канаева О. А., Солнцев К. А. Физико-химические свойства смешанных додекагидро-клого-додекаборат-галогенидов калия, рубидия и цезия. // Ж. неорганической химии. 1976. Т. 21. С. 927.
87. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Трунов В.К. Додекаборат-галогениды щелочных металлов. // Ж. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 3200.
88. I. Tiritiris, Th. Schleid. Die Dodecahydro-*closo*-Dodekaborate $M_2[B_{12}H_{12}]$ der schweren Alkalimetalle ($M^+ = K^+, Rb^+, NH_4^+, Cs^+$) und ihre formalen Iodid-Addukte $M_3I[B_{12}H_{12}]$ ($\equiv MI \cdot M_2[B_{12}H_{12}]$). // Z. Anorg. Allg. Chem., 2003. 629. 1390-1402.
89. Гафт Ю.Л., Кузнецов Н.Т., Сукова Л.М. Клого-боратные ионы в синтезе катионных комплексов никеля(II), палладия(II) и платины (II). // Журн. неорганической химии, 1983. Т.28. № 1. С.162-167.
90. Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т., Эллерт О.Г. Синтез и свойства солей анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_9H_9CH^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{11}H_{11}CH^-$ с 2,2'-бипиридиальными комплексными катионами Co^{II} и Ni^{II} // ЖНХ, 1988. Т.33. № 8. С.1936–1942.
91. Каюмов А., Якушев А.Б., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т., Эллерт О.Г. Синтез и свойства 1,10-фенантролиновых комплексов кобальта(II) и никеля(II) с анионами $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_9H_9CH^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{11}H_{11}CH^-$ // Журн. неорганической химии, 1988. Т.33. N. 10. С.2587–2593.
92. Каюмов А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Бензоилгидразиновые комплексы кобальта(II) и никеля(II) с полиэдрическими борановыми и монокарборановыми анионами // ЖНХ, 1988. Т. 33. № 5. С. 1201–1208.
93. Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т., Эллерт О.Г. Метанитробензоилгидразиновые комплексы кобальта(II) и никеля(II) с полиэдрическими борановыми и монокарборановыми анионами. // Журн. неорганической химии, 1988. Т.33. № 7. С.1771–1776.

94. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.М. Комплексные соединения платины (II) с бензоилгидразином. // Журн. неорган. химии, 1971. Т.16. N. 4. С. 1139–1143.
95. Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т. Этилендиаминовые комплексные соединения кобальта(II) и никеля(II) с полиэдрическими борановыми и монокарборановыми анионами. // Журн. неорган. химии, 1990. Т. 35. N. 7. С.1729–1733.
96. Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L., Kurbakova A.P., Kaganski M.M. Nickel(II) *closo*-dodecaborates. // Inorg. Chem. Acta, 1978. Vo.28. N. 2. P.271-274.
97. Е.А.Малинина, В.В.Дроздова, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. Синтез и строение комплексного соединения Cd(II) $[Cd_2(Ph(NH_2)_2)_5(DMFA)_4](B_{10}H_{10})_2$ // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. №6. С. 922-926
98. M. Panda, K. Hofmann, M.H. Prosenc, V. Albert, Multi-centre, hydrogen and dihydrogen bonds in lithium *closo*-hydroborate obtained from liquid ammonia // Dalton trans., 2008, 3956.
99. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. *Клозо*-боратные соединения урана(IV) с карбамидом // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1862-1866.
100. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. *Клозо*-боратные комплексы уранила с диметилсульфоксидом // Журн. неорган. химии, 1982. Т. 27. № 5. С. 1320-1322.
101. Орлова А.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Алиханова З.М., Гоева Л.В. Комплексные соли додекагидро-*клозо*-додекабората уранила с производными карбамида и формамида в качестве нейтральных лигандов. // Журн. неорган. химии, 1988. Т. 33. № 7. С. 1798-1802.
102. Кузнецов И.Ю., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Михайлов Ю.Н., Орлова А.М., Алиханова З.М., Сергеев А.В. Синтез и структура комплексной соли $\{UO_2[CON_2(CH_3)_4]B_{12}H_{12}\}$ // Координ. химия, 1986. Т. 12. № 10. С. 1387-1392.
103. Kukina G.A., Sergienco Y.S., Gaft Yu.L., Zakharova I.A., Porai-Koshits M.A. A novel π -allyl complex with *closo*-borate anion $[(\eta^3-C_3H_5)Pd(CH_3CN)P]IrB_{10}Br_{10}-C_6H_6$. // Inorg. Chem. Acta, 1980. Vol. 45. N. 2. P. L257-L259.
104. Гафт Ю.Л., Захарова И.А., Кузнецов Н.Т. Синтез и исследование трифенилфосфониевых комплексов палладия (II) с *клозо*-боратными анионами. // ЖНХ, 1980. Т. 25. N. 5. С. 1308-1313.
105. Дроздова В.В., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с дихлорэтаном в присутствии галогеноводородов // Журнал неорган. химии. 2007, т. 52, № 7, с. 1072-1077
106. T. Schaper, W. Preetz. Hexahydro-*closo*-hexaborate as a ligand in coordination compounds: syntheses and crystal structure of $[M_2(PPh_3)_2B_6H_6]$ (M = Cu, Au) // Chem. Ber. / Recueil. 1997. V. 130. P. 405-407.

107. R.F. Kabbani, A.L. Rheingold, K.-C. Lam, Y. Margulis, M. Vovchenko. Synthesis and crystal structure of a new hexahydro-*closo*-hexaborate copper(I) complex $\text{Cu}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{B}_6\text{H}_6$. // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 3748-3750.
108. T. Schaper and W. Preetz, Preparation and spectroscopic characterization of (hexahydro-*closo*-hexaborato)phenylmercury(1-) $[\text{Hg}(\eta^3\text{-B}_6\text{H}_6)\text{Ph}]^-$ and crystal structure of $[\text{PPh}_4][\text{Hg}(\eta^3\text{-B}_6\text{H}_6)\text{Ph}]$, *Z. Naturforsch. B*, v. 52(1), 1997, pp. 57-60.
109. T. Schaper, W. Preetz. Hexahydro-*closo*-hexaborate as a Ligand in Coordination Compounds: Synthesis and Crystal Structure of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Cd}(\eta^3\text{-B}_6\text{H}_6)_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. // *Inorg. Chem.* 1998. 37. P. 363.
110. Лагун В.Л., Кацер С.Б. Орлова А.М., Резвова Т.В., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие гексагидро-*клозо*-гексаборатного аниона с соединениями свинца. // *Координ. химия*, 1992. Т. 18. N. 4. С. 365-371.
111. Dobrott R.D., Lipscomb W.N. Structure of $\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. N. 6. P. 1779-1784.
112. Paxton T.E., Hawthorne M.F., Brown L.D., Lipscomb W.N. Observation regarding Cu-H-B interactions in $\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. N 11. P. 2772-2774.
113. Е.А.Малинина, В.Н.Мустьяца, Л.В.Гоева, Т.В.Филлипова, Н.Т.Кузнецов. *Клозо*-бораты гуанидиния и их взаимодействие с солями меди (II) в водных растворах // *Журнал Неорганической Химии*. 2001. Т.46. №8. С.1268-1272.
114. Е.А.Малинина, К.Ю.Жижин, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. *Клозо*-декаборатный анион $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ – ацидолиганд в координационных соединениях меди (I) // *Доклады Академии Наук*. 2001. Т.378. № 3. С.351-354.
115. Е.А.Малинина, К.Ю.Жижин, И.Н.Полякова, М.В.Лисовский, Н.Т.Кузнецов. Координационные соединения Ag(I) и Cu(I) с *клозо*-декаборатным анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в качестве лиганда // *Журнал Неорганической Химии*. 2002. Т.47. №8. С.1275-1284.
116. Е.А.Малинина, В.В.Дроздова, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. Анионные комплексы Cu(I) с *клозо*-декаборатным анионом // *Журнал Неорганической Химии*. 2008. Т. 53. № 2. С. 238-242.
117. И.Н.Полякова, Е.А.Малинина, В.В.Дроздова, Н.Т.Кузнецов. Кристаллическая структура $(\mu^5\text{-декагидро-клозо-декаборато})(\mu^2\text{-О-диметилформаид})\text{ди-серебра(I)}$ $[\text{Ag}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})(\text{ДМФА})]$ // *Кристаллография*. 2008. Т. 53. № 2. С. 279-282.
118. И.Н.Полякова, Е.А.Малинина, Н.Т.Кузнецов. Кристаллические структуры купрадекаборатов цезия и диметиламмония, $\text{Cs}[\text{CuB}_{10}\text{H}_{10}]$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{CuB}_{10}\text{H}_{10}]$ // *Кристаллография*. 2003. Т.48. №1. С.89-96.

119. Е.А.Малинина, К.Ю.Жижин, В.Н.Мустьяца, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. *клозо-Декабораты меди(I) и серебра(I) с необычной геометрией борного полиэдра* // Журнал Неорганической Химии. 2003. Т.48. №7. С. 1102-1109.
120. J.T. Gill, S.J. Lippard. Transition metal hydroborate complexes. VIII. Structure of $[(PPh_3)_2Cu]_2B_{10}H_{10} \cdot CHCl_3$. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. No. 4. P. 751-761.
121. В.В.Дроздова, Е.А.Малинина, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. Координационная изомерия в комплексных соединениях металлов IB-группы с *клозо*-декаборатным анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ и трифенилфосфином // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 418. № 4. С. 489-492.
122. H. Scheel, J. Wiederkehr, K. Eichele, H. A. Mayer, F. Winter, R. Pöttgen, L. Wesemann. Dinuclear copper complexes: coordination of Group 14 heteroborates // Dalton Trans., 2014, **43**, 11867–11876.
123. В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. Синтез и строение полимерного комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_2B_{10}H_{10}]_n$ // Журнал неорган. химии. 2010, том 55, № 1, с. 37-42.
124. Ю.Л. Гафт, Ю.А. Устынюк, А.А. Борисенко, Н.Т. Кузнецов // Синтез и строение изомеров металлоборанового комплекса *цис*- $Pt(PPh_3)_2B_{10}H_{10}$. // Журнал неорган. химии, 1983, Т.28, №9, С.2234-2239.
125. В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Новый позиционный изомер комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]$: координация *клозо*-декаборатного аниона ребрами 1-2, 5-8(3-7) // ДАН. 2011. Т.437. №3. С. 341-343.
126. E.S. Shubina, V.B. Shur, Antipin M.Yu. Crown compounds for anions: Sandwich and half-sandwich complexes of cyclo-trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with polyhedral *closo*- $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and *closo*- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anions // Chem. Eur., 2001, 7, No. 17. 3783.
127. Малинина Е.А., Солнцев К.А., Бутман Л.А., Кузнецов Н.Т. *Клозо*-декаборатный анион как ацидолиганд в координационной химии свинца // Координационная Химия. 1989. Т.15. №8. С.1039-1043.
128. Е.А.Малинина, В.В.Дроздова, В.Н.Мустьяца, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.А.Вотинова, К.Ю.Жижин, Н.Т.Кузнецов. Координационные соединения Cu(I) с *клозо*-додекаборатным анионом // Журнал Неорганической Химии. 2006. Т. 51. №11. С. 1832-1836.
129. Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, О.Н. Белоусова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. Анионные комплексы серебра(I) с *клозо*-додекаборатным анионом // Журнал Неорганической Химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1105-1114.

130. O. Volkov, Ch. Hu, P. Paetzold. Silver-Hydrogen Interactions in Crystalline Silver Dodecahydrododecaborates. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. P. 1107-1112.
131. Tiritiris I., Th. Schleid, K. Müller, W. Preetz. Structural investigation of $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, v. 626, p. 323.
132. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т. Поведение додекагидро-кклозо-додекаборатного аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ при взаимодействии с $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}$ // Журнал неорганической химии. 2011. Т.56. №4. С. 564-569.
133. N. Chaozhou, M. Yilin, S. Cuifang. Crystal and molecular structure of $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ // *Acta Chimica Sinica* 1985. v. 43 no. 5, p. 411.
134. M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, Ruthenium(II) complexes of closo-dodecaboranyl anions and the molecular structure of the pileo thirteen-vertex ruthenaborane $[(\text{PPh}_3)_2\text{ClRuB}_{12}\text{H}_{11}(\text{NEt}_3)]$. *Dalton Trans.*, 1987, N. 2, p. 451-456.
135. Y. Nie, H. Chen, J. Miao, H. Chen, D. Wang, J. Dou, G. Sun. Formation and Structure of an Anionic Ruthenaborane Compound: $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{PPh}_3)_2\text{ClRuB}_{12}\text{H}_{12}]$ // *Chinese Journal of Chemistry*, 2009, v. 27 (8), 1449-1451.
136. Орлова А.М., Гоева Л.В., Лагун В.Л., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Полиэдрические анионы $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) в комплексных соединениях свинца // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 393-397.
137. Лагун В.Л., Солнцев К.А., Кацер С.В., Орлова А.М., Кузнецов Н.Т. Синтез и кристаллическая структура $\text{Pb}(\text{bipy})(\text{DMFA})\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ // Координ. химия, 1994. Т. 20. N. 7. С. 504-507.
138. S. V. Ivanov, S.I. Ivonova, S. M. Miller, O.P. Anderson, K.A. Solntsev, S.H. Strauss. Fluorination of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ with an N-Fluoro Reagent. A New Way To Transform B-H Bonds into B-F Bonds. *Inorg. Chem.*, 1996. v. 35. p. 6914-6915.
139. Tiritiris I., Schleid T. The Crystal Structure of Solvent-Free Silver Dodecachloro-closo-dodecaborate $\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ from Aqueous Solution. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003. V. 629. P. 581.
140. К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова, М.В. Лисовский, Н.Т. Кузнецов. Нуклеофильное кислотнo-катализируемое замещение в кклозо-декаборатном анионе $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ // Журн. неорганической химии. 2002. Т.47. №8. С.1285-1299.
141. К.Ю.Жижин, В.Н.Мустяца, Е.А.Малинина, Е.Ю.Матвеев, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. Нуклеофильное раскрытие циклических заместителей в производных кклозо-декаборатного аниона // Журн. неорганической химии. 2005. Т.50. №2. С.243-249.
142. К.Ю.Жижин, О.О.Вовк, Е.А.Малинина, В.Н.Мустяца, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. Взаимодействие декагидро-кклозо-декаборатного аниона с алифатическими карбоновыми кислотами // Координационная химия. 2001. Т.27. №9. С.653-658.

143. J. A. Broomhead, M.J. Lynch, The use of the borocaptate anion as a ligand - synthesis and X-ray crystal structure of (undecahydrododecaborane)ruthenium(II) dihydrate. *Inorganica Chimica Acta*, 1995, V. 240. No. 1-2, P. 19.
144. И.А. Тихонова, Е.С. Шубина, Ф.М. Долгушин, К.И. Тугашов, Л.Н. Теплицкая, А.М. Филин, И.Б. Сиваев, П.В. Петровский, Г.Г. Фурин, В.И. Брегадзе, Л.М. Эпштейн, В.Б. Шур. Краун-соединения для анионов. Сэндвичевый комплекс циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртути с анионом $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$. *Изв. АН, сер. хим.*, 2003, С. 570-576.
145. Orlova, A.M., Goeva, L.V., Solntsev, K.A., Kuznetsov, N.T., *Zh. Neorg. Khim*, 1998, v. 43, no. , p. 569.
146. А.М. Орлова, И.Б. Сиваев, В.И. Лагун, С.Б. Кацер, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов // Синтез и структура $PbVp_{10}y_2(1-B_{10}H_9S(CH_3)_2)_2$ // Коорд. хим., 1993. Т. 19, №2, С.116-121.
147. M. Kirchmann, L. Wesemann. η^1 and η^2 Coordination of 1-amino-*closo*-dodecaborate // Dalton Trans., 2008, 2144.
148. Lai-Ling, Ng; B.K. Shelly K.; Knobler C.B. Hawthorne M.P. Structural analysis of $[Et_3NH][Cu(1-B_{10}H_9N_2)_2]$ and $[Et_3NH][1-B_{10}H_9N_2]$ // *Inorg. Chem.*, 1991. v. 30. no. 22. p. 4278.
149. Жижин К.Ю., Малинина Е.А., Гоева Л.В., Чернявский А.С., Иванов С.В., Лукьянец Е.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Новые водорастворимые борсодержащие фталоцианины // ДАН. 1997, 357, (2), 206.
150. Tan Y., Kher S.S., Spencer J.T. Program and Abstracts of the Eighth International Meeting on Boron Chemistry, 1993, p.102.
151. C. Nachtigal and W. Preetz. *Z. Naturforsch., Teil B*, 1997, v. 52, p. 975.
152. Якушев А.Б., Сиваев И.Б., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Синтез бор-ртутированных производных додекагидро-*клозо*-додекаборат аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. // Координ. химия, 1990. Т. 16. N. 5. С. 594-599.
153. Братцев В.А., Сагитуллин О.Р. Меркурирование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Журн. орган. химии, 1988. Т. 58. N. 4. С. 924-925.
154. Якушев А.Б., Сиваев И.Б., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие додекаборатов три- и тетраалкиламмония с *бис*-трифторацетатом ртути. // Координ. химия, 1990. Т. 16. N. 7. С. 867-873.
155. Carboranes // Ed. R. N. Crimes, Academic Press, New York, 1970.
156. Comprehensive Organometallic Chemistry // Ed. Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E. Oxford: Pergamon Press, 1982.
157. Metal Interaction with Boron Clusters // Ed. Crimes R. N. L., N. Y.: Plenum Press, 1982.
158. Greenwood, N. N. Metalloborane cluster compounds. *Pure Appl. Chem.* 1983. 55. P. 77-87.

159. Greenwood, N. N. Liversidge Lecture. Liversidge Lecture. Molecular tectonics: the construction of polyhedral clusters // *Chem. Soc. Rev.*, 1984. 13. P. 353-374.
160. B. P. Sullivan, R. N. Leyden and M. Frederick Hawthorne. Synthesis of icosahedral nickerboranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975. 97. P. 455.
161. R. N. Leyden, B. P. Sullivan, R. T. Baker and M. F. Hawthorne. Synthesis of *Closo*- and *Nido*-Metallaboranes from Metallocenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 1978. 100. P. 3758-3765.
162. Виницкий Д.М., Лагун В.Л., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Марушкин К.Н., Яноушек З., Баше К., Штибр Б. Новый металлоборановый анион $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiB}_6\text{H}_6]^-$. // Журн. неорган. химии, 1984. Т. 9. N. 7. С. 1714- 1717.
163. Лагун В.Л., Солнцев К.А., Пономарев В.М., Прохоров А.М., Орлова А.М., Кузнецов Н.Т. Первый девятивершинный *клозо*-металлоборановый анион $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{B}_6\text{H}_6]^-$. // Журн. неорган. химии, 1994. Т. 39. N. 4. С. 531-537.
164. Kaczmarczyk, R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb. Reactions of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ anion // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1962**, 48, 729-733.
165. B. L. Chamberland, E. L. Muetterties. Chemistry of boranes. Chapter XVIII. Oxidation of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and Its Derivatives // *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1450-1456.
166. M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, P. M. Garrett. The reaction of the $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$ Ion With Hydroxide Ion // *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3704-3705.
167. M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, Photoisomerization of the $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$ ion // *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3873.
168. F. Li, K. Shelly, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, Formation of a novel amidinium-bridged polyhedral borane ion by incorporation of an acetonitrile solvent molecule // *Angew. Chem., Int.Ed.*, 1998, 37, 1865.
169. M.F. Hawthorne, K. Shelly, F. Li. The versatile chemistry of the $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ ions: Novel reactions and structural motifs // *Chem. Commun.*, 2002, 547-554.
170. Z. B. Curtis, C. Young, R. Dickerson, A. Kaczmarczyk, By-products of the Oxidative Coupling of Decahydrodecaborate(2-) anion // *Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, no. 7, 1760-1763.
171. Ильинчик Е.А., Полянская Т.М., Дроздова М.К., Мякишев К.Г., Икорский В.Н., Волков В.В. Особенности геометрического строения, спектроскопические и магнитные характеристики [трис(1,10-фенантролин) марганец(2+)] $\{1,2;1',2'$ -транс- бис[наногидроклозо-декаборат] (2-)}-бисдиметилформаида $[\text{Mn}^{\text{II}}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{B}_{20}\text{H}_{18} \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75. № 10. С. 1620-1627.
172. U. Sirivardane, S. S. C. Chu, N. S. Hosmane, H. Zhu, G. Zhang, Bis[ethyl(ferrocenylmethyl)dimethylammonium] Octadecahydroclocosaborate(2-) // *Acta Cryst.* 1989. C45. P. 333-336.

173. Жижин К.Ю. Реакции экзо-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: Автореф. дис... д-ра хим. наук. – М., 2008. – 46 с.
174. Малинина Е.А. Кластерные анионы бора $B_nH_n^{2-}$ ($n = 10, 12$) в качестве лигандов в координационных соединениях металлов Ё-группы и свинца(II): Автореф. дис... д-ра хим. наук. – М., 2009. – 45 с.
175. B. Brewer, N. R. Brooks, A. G. Sykes. Characterization of an asymmetric $M(\text{chelate})_2(\mu\text{-Cl})_2MCl_2$ dimer and isolation of corresponding DMSO adducts: X-ray crystal structures of $Co(\text{phen})_2(\mu\text{-Cl})_2CoCl_2 \cdot C_4H_8O$ and $M(\text{chelate})Cl_2(\text{DMSO})_x$ ($Co, x = 1; Ni, x = 2$) complexes // *J. Chem. Crystallogr.*, 33 (2003), 663-668.
176. B. Brewer, N. R. Brooks, Sh. Abdul-Halim, A. G. Sykes. *J. Chem. Crystallogr.*, 33 (2003), 651-662.
177. Qiuyan Li, Yunlong Fu. A layered iodocuprate based on a 3D cationic supramolecular network of dimeric Co(II) complexes by offset face-to-face interactions // *CrystEngComm*, 11 (2009), 1515-1518.
178. . Korpi, P. J. Figiel, E. Lankinen, P. Ryan, M. Leskelä, T. Repo, On In Situ Prepared Cu Phenanthroline Complexes in Aqueous Alkaline Solutions and Their Use in the Catalytic Oxidation of Veratryl Alcohol // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 2465–2471.
179. A. Bowmaker, J.C. Dyason, P.C. Healy. Lewis-base adducts of Group 11 metal(I) compounds. Part 27. Solid-state phosphorus-31 cross-polarization magic-angle spinning nuclear magnetic resonance, far-infrared, and structural studies on the mononuclear 2 : 1 adducts of triphenylphosphine with copper(I) and gold(I) halides // *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1987, 5, 1089-97.
180. K. Shelly, D.C. Finster, Y.J. Lee, W.R. Scheidt, C.A. Reed, Monohapto-Benzene Coordination: The Synthesis and X-ray Crystal Structure of a Novel Silver Salt of the Weakly Coordinating Carborane Anion $B_{11}CH_{12}$ // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, no. 107, p. 5955–5959.
181. C. Hague, N.J. Patmore, C.G. Frost, M.F. Mahon, A.S. Weller, $[(PPh_3)Ag(CB_{11}H_6Y_6)]$ ($Y = H, Br$): highly active, selective and recyclable Lewis acids for a hetero-Diels–Alder reaction // *Chem. Commun.* 21 (2001) 2286–2287.
182. L. Cunha–Silva, M.J. Carr, J.D. Kennedy, M.J. Hardie, Silver-dabco coordination networks with distinct carbaborane anions: Investigating $Ag \cdots H-B$ and $Ag \cdots I-B$ interactions // *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 3162–3170.
183. Fox, M.A.; Mahon, M.F.; Patmore, N.J.; Weller, A.S. Solution and solid-state structure of the anion $[Ag_2\{\textit{closo-CB}_{11}H_{12}\}_4]^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 2002, 41, 4567–4573.

184. F. H. Jardine, A. G. Vohra, F. J. Young. J. Copper(I) Nitrate and Nitrate. Complexes // *Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 2941-2945.
185. M. M. El Jamal, H. H. Hammud. About the instability of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})_3]^{3+}$ // *J. Univ. Chem. Tech. and Met.* 2008, 43(3), 349-356.
186. R. Belcher. Application of chelate Compounds in Analytical Chemistry // *J. Pure Appl. Chem.* 1973, 34, 13-27.
187. R. D. Gillard. The Determination of Ferrous and Ferric Iron in Rocks and Minerals—A Comment // *Mineral. Mag.* 1985, 49, 101-102.
188. G. B. Bellér, G. B. Lente, I. N. Fábián. Central Role of Phenanthroline Mono-*N*-oxide in the Decomposition Reactions of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III) Complexes *Inorg. Chem.* 2010, 49(9), 3968-3970.
189. R. Khattak, I. I. Naqvi, M. A. Farrukh. Kinetics and mechanism of the oxidation of a ferrous complex with an α, α' -diimine chelate ligand by ceric sulfate in aqueous acidic medium by UV-vis absorption spectroscopy // *J. Iran. Chem. Soc.*, 2008, 5(4), 631-640.
190. Q.-Y. Lin, Y.-L. Feng. Crystal structure of tris (nitrate-O, O')bis(1,10-phenanthroline-*N, N'*)-cerium(III), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 218 (2003), 531.
191. Jian-Hua Jia, Jing-Xia Liang, Zhen Lei, Ze-Xing Cao, Quan-Ming Wang, A luminescent gold(I)–copper(I) cluster with unprecedented carbon-centered trigonal prismatic hexagold // *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4739–4741.
192. Jose Barluenga, Jost M. Gonzalez, Pedro J. Campos, Gregorio Asensio. “Aurophilicity” as a Consequence of Relativistic Effects: The Hexakis(triphenyl-phosphaneaurio)methane dication $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) No. 11, 1544-1546.
193. Sh. Tosonian, Ch. J. Ruiz, A. Rios, E. Frias, J. F. Eichler. Synthesis, characterization, and stability of iron (III) complex ions possessing phenanthroline-based ligands // *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 3, 7-13.
194. C. Nachtigal, W. Preetz Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][2,9\text{-}\{\text{N, N}'\text{-}(2\text{-NH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}))\}\text{B}_{10}\text{H}_8]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. P. 1489.
195. Ojeda, C.B.; Rojas, F.S. Recent Development in Optical Chemical Sensors Coupling with Flow Injection Analysis Sensors 2006, 6, 1245–1307.
196. R. Hoffmann. Building bridges between inorganic and organic chemistry // *Angew. Chem.* 1982. V. 21. P. 711-724.
197. Кочнев, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. Теоретическое исследование додекагидро-клозо-декаборана $\text{B}_{10}\text{P}_{12}$, дипротонированного борного кластера $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ // *Журнал неорганической химии*, 2013, Т. 58, С. 896–903.

198. L. I. Zakharkin, V. V. Guseva, and P. V. Petrovskii, *Russ. J. General Chem.*, 2001, **71**, 1017–1018.
199. A. P. Schmitt, R. L. Middaugh, Oxidation of substituted borane anions to coupled polyhedral ions // *Inorg. Chem.* 1974, *13*, 163–169.
200. W. R. Hertler, W. H. Knoth, E. L. Muetterties, Chemistry of Boranes. XXII. 1 Polyhedral Rearrangement of Derivatives of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 5434–5439.
201. W. R. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4842–4850.
202. W. R. Hertler, Chemistry of Boranes. XIII. Chloromethyl dimethylamino Derivatives of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 1964, **3**, 1195–1196.
203. W. R. Hertler. Preparation of Optically Active Polyhedral Borane Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2949–2950;
204. K.-G. Bührens and W. Preetz, Isolation of Halohydroborates of Type $B_{10-n}X_n^{2-}$ // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1977, **16**, 173–174.
205. K.-G. Bührens and W. Preetz, Trennung der halogenhydroborate des typs $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ durch hochspannung-ionophorese // *J. Chromatogr.* 1977, *139*, 291–295.
206. W. Preetz, H.-G. Srebny, and H. C. Marsmann, Darstellung, nB-NMR- und Schwingungsspektren isomerenreiner Halogenhydrododecaborate $X_nB_{12}H_{12-n}^{2-}$; X = Cl, n = 1-3; X = Br, n = 1,2; X = I, n = 1 // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1984, **39**, 189–196.
207. K.-G. Bührens and W. Preetz, Isolation of Isomeric Iodohydroborates of Type $[B_{10}H_{10-n}I_n]^{2-}$ // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, **16**, 398–399.
208. Hertler W. R., Knoth W. H., and E. L. Muetterties: *Inorg. Chem.* 1965, **4**, 288–293.
209. R. N. Leyden and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 2032–2033; b) R. N. Leyden and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1975, **14**, 2444–2446.
210. N. W. Alcock, Secondary Bonding to Nonmetallic Elements // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1972, v. 15, P. 1-58.
211. Buslaev Yu.A., Kravchenko E.A., Kolditz L. “Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry” // *Coordination Chemistry Reviews.* 1987. V. 82. P. 1– 237.
212. Brill T.B. and Welsh W.A. Nuclear quadrupole resonance investigation of the comparative differences between hexachloro-stannate, -tellurate, and -plumbate resulting from cationic effects // *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1973, p. 357.

213. Brill T.B., Gearhart R.G. and Welsh W.A Crystal structures of M_2SnCl_6 salts. An analysis of the “crystal field effect” in their nuclear quadrupole resonance and vibrational spectra // J. Magn. Res. 1974, V. 13, p. 27.
214. Brill T.B. // J. Chem. Phys. 1974, V. 61, p. 424.
215. Ikeda R., Sasane A., Nakamura D., Kubo M. Pure Quadrupole Resonance of Halogens in Some Hexahalorhenates(IV) // J. Phys. Chem. 1966, V. 70, No 9, p. 2926.
216. Cohen M.H. Nuclear Quadrupole spectra in Solids // Phys. Rev. 1954, V. 96, № 5, p. 1278.
217. Kravchenko E.A., Burtzev M.Yu., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. Crystal Structures and NQR Spectra of Molecular Adducts $(Et/Ph)_2SnI_2L_2$ ($L = (CH_3)_2SO$ and $[(CH_3)_2N]_3PO$) Exhibiting Large ^{127}I Asymmetry Parameters // Main Group Metal Chemistry. 1997. V. 20. № 5. P. 339.
218. Li X., Cheng, D., Lin J. et al. Di-, Tetra-, and Hexanuclear Hydroxy-Bridged Copper(II) Cluster Compounds: Syntheses, Structures, and Properties // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. P. 2853-2861.
219. Corrias, A., Ennas, G., Musinu, A., Marongiu, G., Paschina, G. Metal Boron Ultrafine Particles Prepared by Chemical Methods // Chem. Mater. 1993. № 5. P.1722.
220. Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipanayis G. C. Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Water Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles // Langmuir. 1993. № 9. P. 162.
221. Krishnan P., Hsueh K.L., Yim S .D. Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells // Appl. Catal. B: Env. 2007. V. 77. P.206.
222. O.V. Komova, V.I. Simagina, O.V. Netskina, D.G. Kellerman, A.V. Ishchenko, N.A. Rudina. LiCoO₂-based catalysts for generation of hydrogen gas from sodium borohydride solutions // Catal. Today. 2008. 138. P. 260.
223. Очертянова Л.И., Мустяца В.Н., Белоусова О.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Состав и синтез соединений с анионом $B_{10}H_{11}^-$. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 2. С. 188–190.
224. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen. 1997.
225. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Cryst. 2009, V. 42, P. 339–341.
226. Органикум: в 2-х т. Пер. с нем. — М.: Мир. 1992.
227. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Пер. с нем., под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир. 1985.

228. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Купрадекабораты щелочных металлов и алкиламмония. // Журн. неорган. химия. 1993. Т. 38. № 1. С. 38-41.
229. P.F. Barron, J.C. Dyason, P.C. Healy, Engelhardt, L. M., Skelton, B. W., White, A. H. Lewis base adducts of Group 11 metal compounds. Part 24. Coordination of triphenylphosphine with silver nitrate. A solid-state cross-polarization magic angle spinning ^{31}P nuclear magnetic resonance, crystal structure, and infrared spectroscopic study of $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n\text{NO}_3 (n= 1-4)$. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986. P. 1965-1970.
230. А.С. Бурлов, А.С. Анцышкина, Г.Г. Садков и др. Координационные соединения амбидентатных 1-Н-алкил-2-(2-пиридил)бензимидазолов. Синтез и кристаллическая структура // Коорд. Хим. 2010, т. 36, № 12, с. 918.
231. Plater M. J., Barnes P., McDonald L. K., et al. Hidden signatures: new reagents for developing latent fingerprints // Org. Biomol. Chem. 2009. V. 7. P. 1633.