

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

*На правах рукописи*



**Короленко Светлана Евгеньевна**

**Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов  
цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и  
додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными  
гетероциклическими лигандами**

02.00.01 — Неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
главный научный сотрудник  
доктор химических наук  
**Малинина Е.А.**

Москва – 2021 г

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	4
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	8
1.1. Комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора в качестве противоионов .....	10
1.2. Комплексные соединения, в которых металл координирует кластерный анион бора заместителем в борном остове .....	16
1.3. Комплексные соединения, в которых металл координирует кластерный анион бора .....	27
1.4. Заключение по литературному обзору .....	35
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> .....	37
2.1. Физико-химические методы исследования .....	37
2.2. Синтез и очистка исходных веществ .....	39
2.3. Синтез органических лигандов $L^1$ и $L^2$ .....	41
2.4. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и органическими растворителями DMF или DMSO .....	43
2.5. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и азаетероциклическими лигандами L (L = Bipy, BPA, Phen) .....	45
2.6. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с лигандами $L^1$ или $L^2$ в присутствии конкурентоспособных неорганических анионов $Cl^-$ , $(NO_3)^-$ , $[B_nH_n]^{2-}$ ( $n = 10, 12$ ) .....	53
<b>Глава 3. Обсуждение результатов</b> .....	59
3.1. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и органическими растворителями DMF и DMSO .....	60
3.2. $[M(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (M = Zn(II), Cd(II)) – прекурсоры для твердофазного синтеза .....	65

3.3. Комплексообразование цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ( $n = 10, 12$ ) в присутствии азаетероциклических лигандов L (L = Віру, ВРА, Phen).....	68
3.3.1. Комплексообразование в присутствии Віру.....	68
3.3.2. Комплексообразование в присутствии Phen .....	74
3.3.3. Комплексообразование в присутствии ВРА.....	82
3.4. Спектральные исследования синтезированных комплексов.....	94
3.5. Комплексообразование цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами L в присутствии конкурентоспособных неорганических анионов $Cl^-$ , $(NO_3)^-$ , $[B_nH_n]^{2-}$ ( $n = 10, 12$ ).....	96
3.5.1. Комплексообразование в присутствии лигандов $(NO_3)^-$ и $Cl^-$ .....	98
3.5.2. Комплексообразование в присутствии кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ( $n = 10, 12$ ).....	105
3.5.3. Данные оптической спектроскопии синтезированных соединений.....	119
<b>Выводы</b> .....	131
<b>Список литературных источников</b> .....	133

## Введение

На сегодняшний день химию бороводородов из-за ее разнообразия можно приблизить к химии углеводородов. Высшие полиэдрические бороводороды, являющиеся ядром этой области знаний, обладают уникальной молекулярной архитектурой и образуют своеобразный мостик между различными разделами химии, что обусловлено наличием у них специфических свойств.

Кластерные анионы бора, общей формулы  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ), представляют особый интерес для химии координационных соединений. Они являются одними из немногих примеров полностью «неметаллических» кластеров. Все они представляют собой замкнутые («клозо») правильные многогранники (полиэдры) с треугольными гранями, а количество вершин равно числу атомов бора в молекуле (рис. 1).

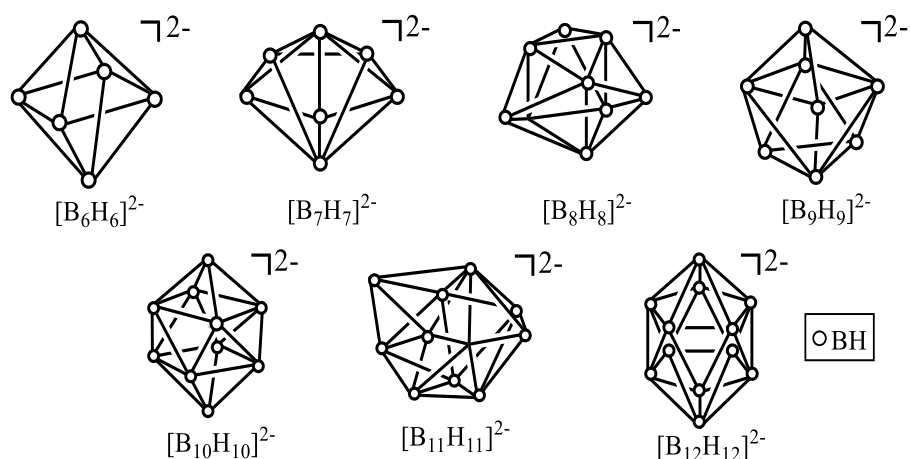


Рисунок 1. Структура кластерных анионов бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ).

Широкие перспективы использования бороводородных анионов в синтетической координационной химии обусловлены их высокой кинетической и термической устойчивостью, возможностью варьирования их размера, заряда и геометрических параметров, что зачастую недоступно для большинства анионных лигандов. Наличие в данных анионах особого вида связи (трехцентровые двухэлектронные связи) и избыточной делокализованной электронной плотности позволяет им присоединять нуклеофилы, специфически взаимодействовать с молекулами органических лигандов, растворителями и органическими катионами,

а также выполнять роль внутрисферных лигандов. Как природа самого металла-комплексообразователя, так и природа самих кластерных анионов бора оказывают существенное влияние на характер связывания металл-полиэдр  $[M-[B_nH_n]^{2-}]$ . Клозо-бороводородные анионы представляют самостоятельный класс полидентатных лигандов в координационной химии. Это обусловлено тем, что они представляют собой объемные многогранники, и во взаимодействие с атомом металла могут быть вовлечены вершины, ребра или грани полиэдра как по отдельности, так и в совокупности. Разнообразие образующихся соединений позволяет исследовать структурные характеристики такие как: типы связывания металл-бороводородный анион; наличие специфических вторичных взаимодействий и их влияние на формирование элементарной ячейки комплексных соединений; наличие изомерии в комплексах.

Полиэдрические бороводороды являются одной из важнейших областей химии бора и элементарной органической химии в целом. Благодаря большому практическому применению актуальность научных исследований в этой области сохраняется уже практически в течение целого столетия. Основные области практического применения соединений кластерных анионов бора в основном базируются на их свойствах. Высокая энергоемкость гидридных соединений бора позволила использовать их в качестве добавок в авиационные и ракетные топлива [1, 2], в качестве инициаторов горения в пиротехнике и взрывном деле [3]. Благодаря высокой нейтронопоглощающей способности кластерных анионов бора, они востребованы для создания термостойких нейтронозащитных покрытий, обладающих хорошей адгезией к различным материалам [4, 5], и нейтронозащитных тканей [6]. Кластерные соединения бора не обнаруживаются в живых организмах, что объясняет отсутствие ферментативных систем, способных метаболизировать соединения кластеров бора, и их высокую биологическую стабильность. Кроме того, подобные соединения взаимодействуют с компонентами биологических систем, такими как липидные мембраны и белки, посредством различных механизмов. В результате производные кластерных анионов бора демонстрируют одинаковую эффективность против стандартных штаммов

патогенов и штаммов с множественной лекарственной устойчивостью. Более того, они проявляют активность против биопленок и менее склонны вызывать лекарственную устойчивость. Следовательно, кластерные анионы бора могут стать новым химическим лидером в противомикробной терапии, поскольку их производные демонстрируют многообещающую антимикробную активность и низкую чувствительность как к генетическим, так и к фенотипическим механизмам устойчивости к патогенам [7].

В настоящее время стало популярным получение и исследование координационных соединений с лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами, например, люминесценцией. Ионы металла  $d^{10}$  привлекают внимание исследователей разнообразием координационных чисел и расположений, что позволяет получать широкий спектр люминесцентных материалов, в том числе полимерных и пористых, с настраиваемыми свойствами.

Координационные соединения цинка(II) и кадмия(II), в том числе с производными бензимидазола, представляют интерес для потенциальных применений в сенсорах на химические соединения, например на нитроароматические соединения, ионы  $Fe^{3+}$  и хромат-анионы [8–12], в электролюминесцентных устройствах [13–16], как флуоресцентные биомаркеры [17, 18] и т.д. Выбирая определенные органические лиганды, можно синтезировать комплексы Zn(II) и Cd(II), излучающие в желаемой области оптического спектра: от УФ-синего [16, 19–22] до ближнего ИК [23]. Комплексы с интенсивным синим свечением в некоторых случаях могут заменять соединения лантаноидов, обычно имеющие слабую люминесценцию в этой области.

**Научная новизна.** В ходе исследования получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридил (Bipy), 2,2'-бипиридиламин (BPA), 1,10-фенантролин (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метилениламин ( $L^1$ ) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол ( $L^2$ ). Установлено влияние природы металла-комплексообразователя, конкурирующего

лиганда и физико-химических параметров реакций на состав и строение образующихся комплексов. На основании полученных данных разработаны эффективные методики синтеза комплексов Zn(II) и Cd(II) с азагетероциклическими лигандами L и кластерными анионами бора, находящимися как во внешней, так и во внутренней координационной сфере.

Получены и структурно охарактеризованы первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ), координированными многоцентровыми связями (MNB) или M-H(B):  $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot DMF$ ,  $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$ ,  $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]_2 \cdot CH_3CN$ ,  $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]] \cdot CH_3CN$ ,  $[Cd(L^1)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2CH_3CN$ ,  $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN$ , в том числе позиционные изомеры: **1-2**  $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$  и **2-6**  $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ .

**Практическая значимость результатов исследования.** В ходе исследования разработаны эффективные методики синтеза комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) и азагетероциклическими лигандами L (L = BPA, Bipy, Phen), которые могут выступать в качестве модельных систем для получения комплексов с заданными функциональными свойствами, представляющими практический интерес.

Проведены обобщения по особенностям строения синтезированных соединений. Для ряда комплексов цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами-основаниями Шиффа L (L =  $L^1, L^2$ ) с линкерными группами C=N и N=N соответственно, и неорганическими анионами  $Cl^-$ ,  $(NO_3)^-$ ,  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  исследованы люминесцентные свойства. На основании полученных результатов обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на один или два порядка в исследуемых комплексах, которые потенциально могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов на основе металлов  $d^{10}$  и производных бензимидазола, обладающих высокой яркостью люминесценции.

## Глава 1. Литературный обзор

Исходя из классических представлений координационной химии, *клозо*-бороводородные анионы можно отнести к координационным соединениям с кластерным характером связи борного остова. В работах [24–39] обобщены проблемы и особенности строения данных соединений, их использования в качестве внешнесферных анионов или внутрисферных лигандов в координационных соединениях переходных и непереходных металлов.

Долгое время *клозо*-бороводородным анионам отводилась лишь роль противоанионов, так как считалось, что они не способны координироваться атомами металлов. Однако, данный подход оказался неправомерным. Заметный прогресс в координационной химии последних лет доказал возможность участия *клозо*-бороводородных анионов в формировании координационных полиэдров металлов, причем это оказалось справедливо даже для додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , который, как считалось ранее, не имеет избытка электронной плотности, и, следовательно, не может выступать донором электронов [40]. Стоит также отметить, что совокупность многих факторов, таких как природа металла-комплексообразователя, наличие конкурентоспособных лигандов, условия проведения реакций и т.д., приводит к образованию комплексных соединений с различными типами связей металл–борный кластер.

Известно, что кластерные анионы бора обладают относительно большим размером и склонны проявлять восстановительные свойства. На основании этого их можно отнести «мягким» основаниям по Пирсону [41], следовательно кластеры бора, как правило, образуют внутреннюю сферу металлов, которые являются «мягкими» кислотам (медь(I), серебро(I), золото(I), свинец(II) [31, 32]). С металлами-комплексообразователями, которые относятся к «жестким» кислотам по Пирсону (например, Fe(III), Co(III), Cu(II)), кластерные анионы бора проявляют свойства восстановителей и снижают их степень окисления, а в некоторых случаях (для аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ) приводят к получению замещенных производных [33]. Внешнюю координационную сферу кластерные анионы бора образуют в



комплексных соединениях металлов, занимающих промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» кислотами по Пирсону (Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)).

Среди многочисленных комплексных соединений металлов с кластерными анионами бора, соединения цинка(II) и кадмия(II) остаются неохваченными широкими систематическими исследованиями.

Многие соединения и комплексы цинка(II) обладают интересными структурными, спектроскопическими, оптическими, магнитными свойствами и свойствами проводимости, некоторые из которых имеют реальную или потенциальную ценность для технических и промышленных применений. Цинксодержащие частицы оказались ценными в синтезе и самосборке ряда надмолекулярных структур. Цинк(II) образует различные комплексы, особенно с лигандами-донорами азота, кислорода, серы и галогенидов [42].

Координационное поведение кадмия(II) напоминает поведение ртути(II) и, в меньшей степени, цинка(II). Кадмий(II) демонстрирует разностороннюю координационную способность, давая структуры от простых комплексов до одномерных, двухмерных и трехмерных полимерных структур, которые проявляют интересные физические свойства [43].

Как в твердом состоянии, так и в растворе цинк(II) демонстрирует широкий диапазон координационных чисел. Наименьшее наблюдаемое координационное число, равное двум, обнаружено у металлоорганических производных. Более высокие координационные числа семь и восемь необычны для цинка(II). Наиболее распространены координационные числа от четырех до шести находятся в порядке пять < шесть < четыре [44, 45].

Наблюдаемые координационные числа кадмия(II) также варьируются от двух до восьми. Основные наблюдаемые координационные числа для Cd(II) – 4, 5 и 6, более низкие значения, в основном, связаны с лигандами-донорами углерода. Из-за большего размера Cd(II) легче принимает координационное число 6, чем Zn(II). Наиболее распространенными донорными атомами в комплексах с более высоким координационным числом являются азот, кислород и хлор [46].

В литературе имеются разрозненные сведения о комплексообразовании этих металлов в присутствии кластерных анионов бора. Вопросы реакционной способности, способа координации *клозо*-бороводородных анионов, изомерного состава, поведения кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) в присутствии конкурентоспособных органических лигандов, наличия вторичных взаимодействий анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  с окружающими электроположительными атомами в литературе остаются малоизученными.

Далее обсуждаются синтез и особенности строения комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) – металлов, занимающих промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» кислотами по Пирсону, с кластерными анионами бора. Классификация соединений приводится в зависимости от силы взаимодействия металл-борный остов.

### **1.1. Комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора в качестве противоионов**

На настоящий момент данная группа является самой большой и наиболее изученной. В подобных соединениях бороводородные анионы не участвуют в образовании координационной сферы атомов металлов, однако могут участвовать в многочисленных вторичных взаимодействиях (ВН-группы борных кластеров могут участвовать в образовании межмолекулярных связей с СН, NH, OH-группами органических катионов, молекул лигандов или растворителей, входящих в состав соединений).

Для металлов M(II) промежуточной группы по Пирсону получено большое число аквакомплексов с кластерными *клозо*-боратными анионами состава  $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}] \cdot 2H_2O$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [47],  $[Cd(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$  [48] и смешаннокатионных аквакомплексов  $(H_3O)_2[M(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [49]. В данных семействах соединений кластерные анионы бора являются противоионами. Катионы переходных металлов имеют октаэдрическое окружение, состоящее из атомов кислорода шести молекул воды. Стабилизация

кристаллической решетки соединений происходит благодаря наличию водородных связей В–Н...Н–О с борводородными анионами, находящимися во внешней сфере комплексов.

В работе [50] описывается биядерный комплекс  $[\text{Cd}_2(o\text{-}1,2\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$ , который получен при взаимодействии раствора аквакомплекса Cd(II) в DMF с раствором лиганда ДАБ (ДАБ = орто-фенилендиамин  $o\text{-}1,2\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) в ацетонитриле при соотношении металл : анион : лиганд = 1 : 1 : 3. Методом РСА установлено, что монокристаллы данного соединения построены из димерных комплексных катионов  $[\text{Cd}_2(o\text{-}1,2\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4]^{4+}$  (рис. 2) и декагидро-*клозо*-декаборатных анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  во внешней сфере и участвующих в специфических взаимодействиях N–H...B, N–H...N–B с аминогруппами молекул ДАБ, а также в водородных связях N–H...O, N–H...N.

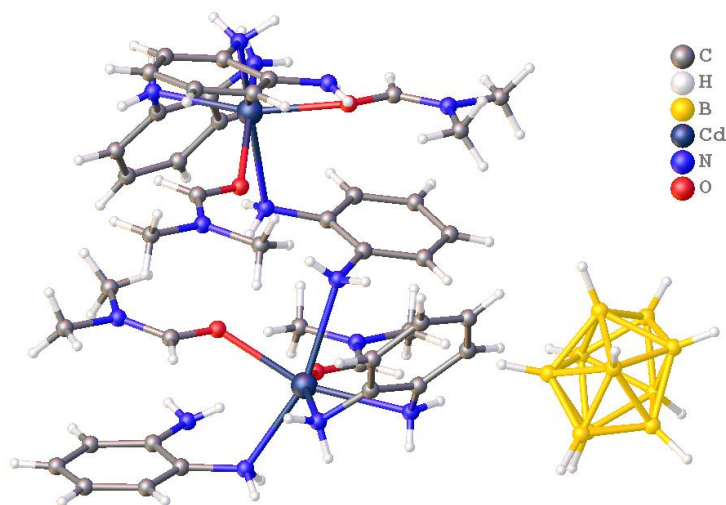


Рисунок 2. Структура комплекса  $[\text{Cd}_2(o\text{-}1,2\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$ .

Атом кадмия(II) находится в октаэдрическом окружении, сформированном четырьмя атомами азота трех молекул ДАБ и двумя атомами кислорода молекул диметилформамида. В данном комплексе три независимые молекулы  $o\text{-}1,2\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$  выполняют три различные функции: одна связана с атомом Cd(II) монодентатно атомом N(3), другая хелатирует его, образуя пятичленный хелатный цикл N(1)C(1)C(2)N(2)Cd(1), а третья формирует две симметричные эквивалентные

связи Cd(1)–N(7), образуя димер, и выполняя роль мостика между двумя атомами кадмия(II).

В рамках создания веществ, применяемых в качестве ракетного топлива и присадок, обладающих высокой плотностью и температурой разложения, в работе [51] описываются комплексы цинка(II) с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и производными имидазола. При добавлении 1-винилимидазола или 1-аллилимидазола к водному раствору додекагидро-κлозо-додекабората натрия  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  с  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и последующего медленного упаривания из раствора  $CH_3CN$  при 2°C авторами были выделены бесцветные кристаллы комплексов  $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$  и  $[Zn(C_6H_8N_2)_4][B_{12}H_{12}]$  соответственно. Кристаллографический анализ комплекса  $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$  показал, что атом цинка(II) является симметрично шестикоординированным, с углами N–Zn–N равными 90°. Расстояния Zn–N составляют 2.181(12)–2.181(12) Å. Додекагидро-κлозо-додекаборатный анион не координирован атомом металла и находится во внешней сфере комплексного соединения (рис. 3).

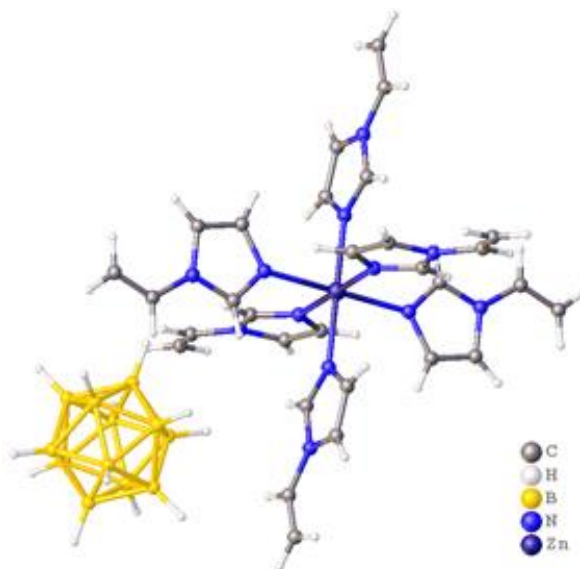


Рисунок 3. Структура комплекса  $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$ .

Согласно данным ИК-спектроскопии и ESI-MS, в комплексе  $[Zn(C_6H_8N_2)_4][B_{12}H_{12}]$  координационное число цинка(II) равно 4, геометрия отличается от структуры комплекса  $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$ . Авторы объясняют

подобное различие между комплексами разной длиной алкильной цепи органического лиганда, входящего в состав комплексных соединений.

Аналогичная геометрия цинка(II) КЧ = 4 встречается в работе [52], в которой автор описывает строение комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_8\text{H}_8]$  (рис. 4), кристаллическая структура которого состоит из тетраамминцинковых катионов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$  анионов. Расстояние Zn–N составляет 2.05(1) Å.

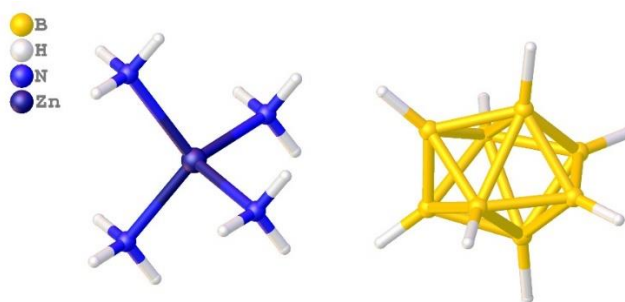


Рисунок 4. Структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_8\text{H}_8]$ .

Известно, что *клозо*-бороводороды проявляют склонность к различным реакциям замещения и присоединения, что создает возможность для сложных и неожиданных превращений. Это способствует их применению в синтезе соединений и материалов на их основе, которые имеют как практический, так и теоретический интерес. Среди большого числа производных бороводородных анионов особое место занимают карбораны – борорганические соединения, в которых часть атомов бора заменена на углерод.

В работе [53] описываются карборановые соли  $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3]^+$ , где (Hrz'Bu = 5-трет-бутилпиразол). Авторы отмечают, что подобные соединения дополняют ряд известных чашеобразных акцепторов для трехмерных кластеров и могут быть полезны для целей инженерии кристаллов. Данные соединения были получены при добавлении к раствору  $\text{ZnCl}_2$  с Hrz'Bu в метаноле раствора предварительно полученной соли соответствующего производного карборана в том же растворителе.

Согласно кристаллографическим данным, катионы в  $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3]\text{An}$  (An =  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  или  $[1\text{-Ph-клозо-1-CB}_9\text{H}_9]^-$ ) в кристалле объединяются за счет водородных связей в димеры, имеющие чашеобразную полость, в которую могут

упаковываться карборановые анионы. В комплексе  $[ZnCl(Hpz^tBu)_3][1-Ph-клозо-1-CB_9H_9]$  N–H группы пиразольного лиганда находятся в тесном контакте с ВН- группой *клозо*-аниона (рис. 5).

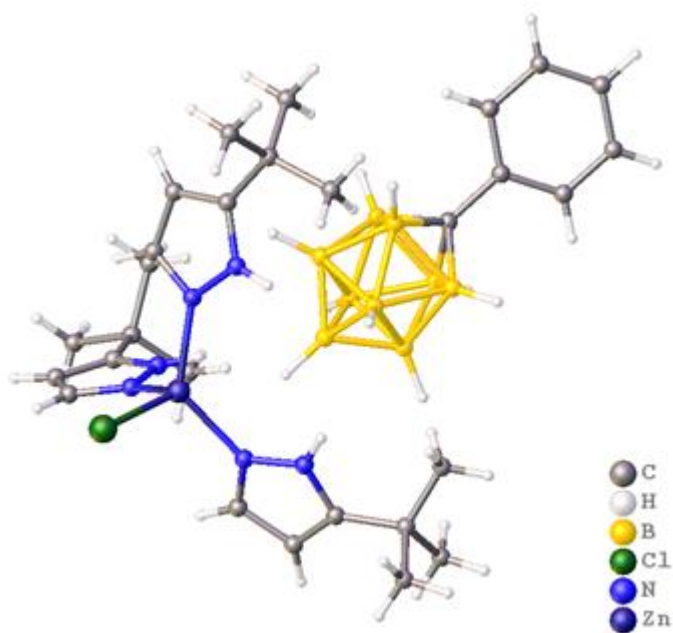


Рисунок 5. Структура комплекса  $[ZnCl(Hpz^tBu)_3][1-Ph-клозо-1-CB_9H_9]$ .

Катионы в  $[ZnCl(Hpz^tBu)_3][6,7,8,9,10-Br_5-клозо-1-CB_9H_5]$  связаны друг с другом водородными связями в одномерный полимер. Молекула воды связывает третий катион с атомом брома Br(41) при атоме В(10) кластерного аниона бора (рис. 6).

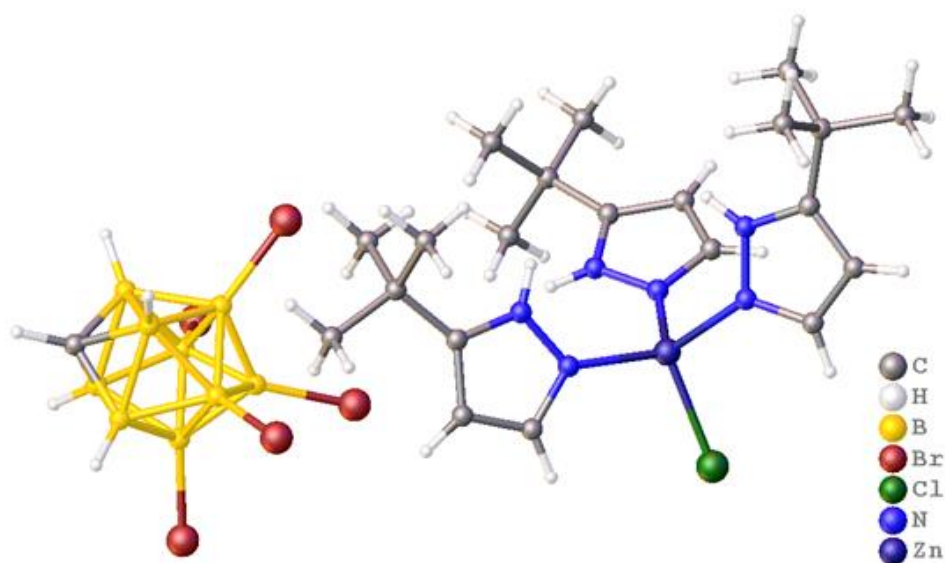


Рисунок 6. Структура комплекса  $[ZnCl(Hpz^tBu)_3][6,7,8,9,10-Br_5-клозо-1-CB_9H_5]$ .

2D координационный полимер  $[Cd(L)(OAc)_2(o-C_2B_{10}H_{12})] \cdot 2H_2O$ , образованный при взаимодействии  $Cd(OAc)_2$  и *tris*(4-пиридилметиламино)циклотригваяцилен (L) в присутствии *o*-карборана, и трехядерный комплекс Cd(II), полученный из раствора в отсутствие объемного карборана, описаны в работе [54]. В полимерном комплексе атом Cd(II) координирует два ацетатных иона и три пиридилные группы от трех отдельных лигандов L (рис. 7). *o*-Карборан находится внутри полости лиганда L. Каждая пиридилная группа лиганда L связывает ионы Cd(II) разной симметрии, следовательно, лиганд является 3-связывающим. Комплекс является 3-связанным 2D координационным полимером, в котором двумерные координационные сетки связаны между собой посредством водородных связей  $O_{\text{ацетат}} \dots (H_2O) \dots (H_2O) \dots O_{\text{ацетат}}$ .

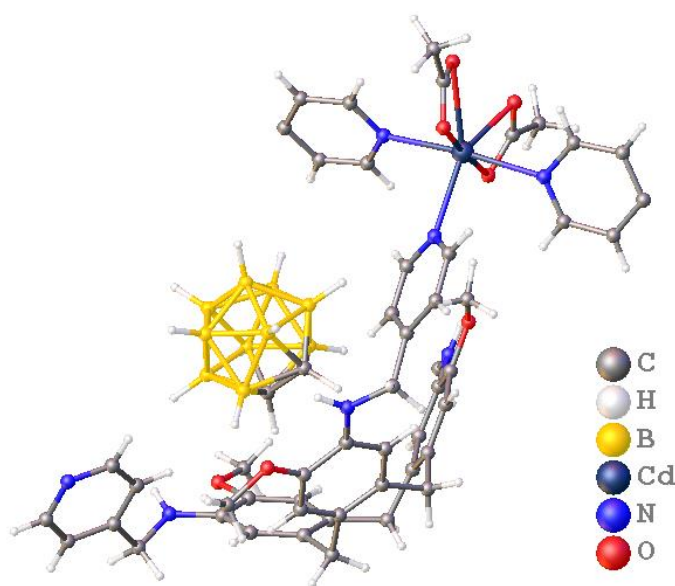


Рисунок 7. Структура комплекса  $[Cd(L)(OAc)_2(o-C_2B_{10}H_{12})] \cdot 2H_2O$ .

Также авторами [54] сообщается, что проведение аналогичной реакции комплексообразования в отсутствие *o*-карборана приводит к получению трехядерного комплекса  $[Cd_3(L)(OAc)_6]$ , предполагаемая структура которого установлена с помощью  $^1H$  ЯМР спектроскопии и электроспрейной масс-спектрометрией (ES-MS).

## 1.2. Комплексные соединения, в которых металл координирует кластерный анион бора заместителем в борном остове

Первым кристаллографически охарактеризованным бензольным комплексом цинка(II) с производным карборана является комплекс  $[\text{EtZn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$  [55]. Он был получен путем отщепления  $\beta$ -водорода и сопутствующего отщепления этена от  $\text{Et}_2\text{Zn}$  с помощью третичной соли  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$  в смеси бензол/гексан при комнатной температуре в виде бесцветного кристаллического твердого вещества. Согласно данным РСА, структура полученного комплексного соединения состоит из тесной ионной пары, в которой два донорных атома хлора карборанового аниона (один из *мета*-пояса, другой из *пара*-положения) и три атома углерода из молекулы бензола  $\eta^3$ -координированы к атому цинка(II) (рис. 8).

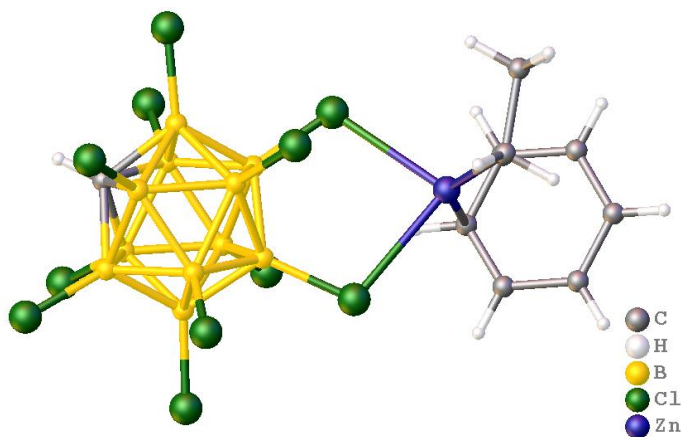


Рисунок 8. Структура комплекса  $[\text{EtZn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ .

В работе [56] описываются структурные характеристики и фотофизические свойства цинкового комплекса с бипиридиновыми производными *m*-карборана, полученными по реакции Дильса-Альдера между 1,2,4-триазидами и 9-аллил-*m*-карбораном. Монокристаллы комплекса цинка(II) с карборанилметилбипиридином, пригодные для РСА, получены медленным упариванием из насыщенного ацетонитрильного раствора.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, атом цинка(II) в полученном комплексе имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Бипиридиновый фрагмент является практически плоским (торсионный угол между пиридиновыми



кольцами составляет  $1.7^\circ$  (рис. 9). В данном соединении присутствуют внутримолекулярные C–H...Cl водородные связи.

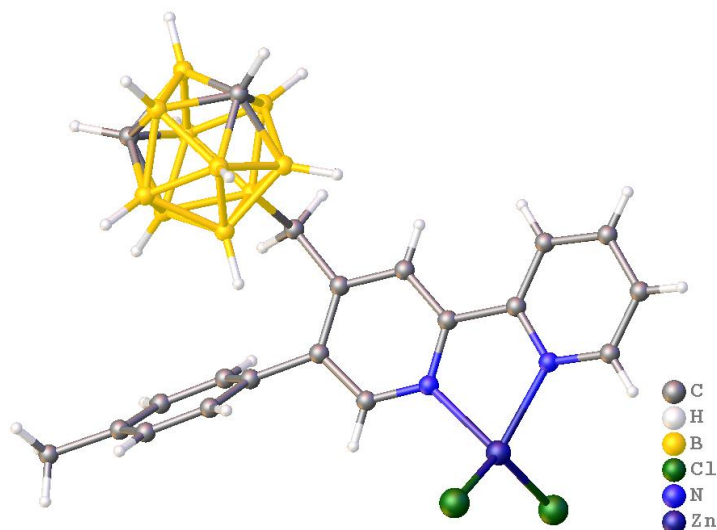


Рисунок 9. Структура комплекса цинка(II) с карборанилметилбипиридином.

Авторы отмечают, что именно благодаря образованию комплексов Zn(II) происходит значительное усиление интенсивности флуоресценции 3- и 4-(*m*-карборан-9-илметил)-2,2'-бипиридинов.

В работе [57] описывается кристаллическая структура моноядерного комплекса цинка(II) с 1,2-диотиолато-1,2-дикарба-*клозо*-додекабораном. Данное соединение было получено при добавлении  $Zn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  к суспензии 1,2-(Hs)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и 1,10-фенантролина в дихлорметане с последующим перемешиваем в течение 6 часов в атмосфере сухого азота.

Кристаллографический анализ показал, что атом цинка(II) является шестикоординированным. Две позиции занимают атомы серы, четыре – атомы азота двух 1,10-фенантролиновых лигандов (рис. 10). Длины связей Zn1–S1 и Zn1–S2 составляют 2.413 Å и 2.411 Å соответственно. Длины связей Zn1–N1, Zn1–N2, Zn1–N3 и Zn1–N4 составляют 2.253 Å, 2.233 Å, 2.235 Å и 2.223 Å соответственно.

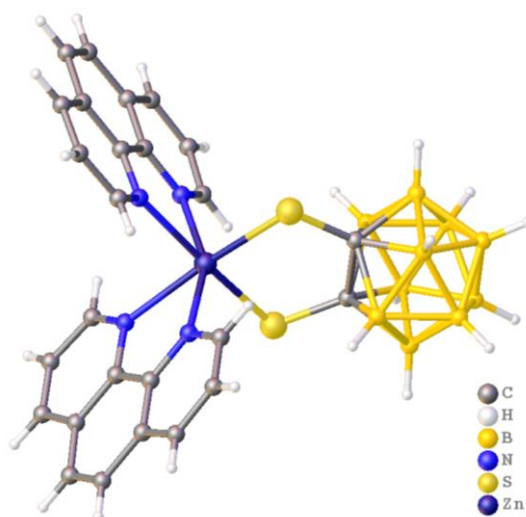


Рисунок 10. Структура (1,2-дикарба-клозо-додекаборан-1,2-дитиолато  $\kappa^2S,S'$ )-  
бис(1,10-фенантролин  $\kappa^2N,N'$ ) цинка(II).

При взаимодействии хлорида цинка(II) и 1,2-(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> в хлорметане при атмосфере азота авторами [58] были получены монокристаллы ди- $\mu$ -хлоридо-бис[1,2-бис(дициклогексилфосфино)-1,2-дикарба-клозо-додекаборана- $\kappa^2P,P'$ ] цинка(II) (рис. 11).

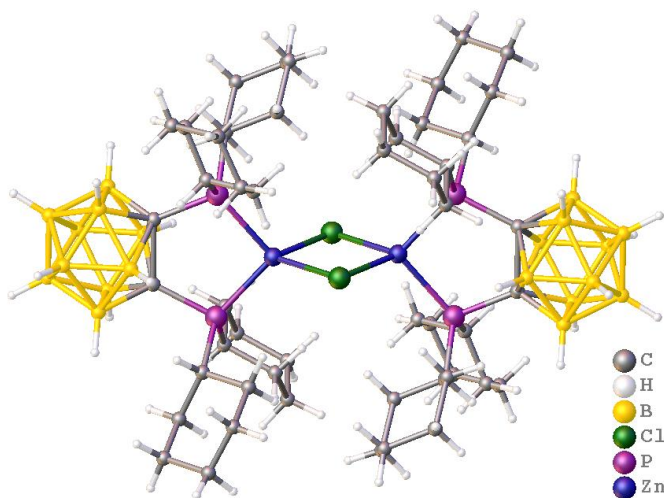


Рисунок 11. Структура ди- $\mu$ -хлоридо-бис[1,2-бис(дициклогексилфосфино)-1,2-  
дикарба-клозо-додекаборан- $\kappa^2P,P'$ ] цинка(II).

Анализ литературных источников показал, что комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с карборанами и их производными имеют широкое практическое значение, например, для создания координационных полимеров с заданным набором физико-химических свойств, которые являются

перспективными материалами для технологических и биомедицинских применений.

Так, в работе [59] сообщается о металлоорганическом каркасе (MOF), собранном из ионов цинка, 1,4-бензолдикарбоксилата и гидрофобного линкера на основе карборана. Поверхность данного MOF может переключаться между гидрофобной и супергидрофильной путем химической обработки. Монокристаллы соединения  $[Zn_4(\mu_4\text{-bdc})_2(\mu_2\text{-oCB-L})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_2] \cdot 4\text{DMF}$  (рис. 12) получены при взаимодействии  $Zn(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,2-бис{(пиридин-3-ил)метанол}-1,2-дикарба-клязо-додекарборана (oCB-L), 1,4-бензолдикарбоксилата (bdc) и 2-метилимидазола в смеси EtOH : DMF (1 : 1) при температуре 85°C в течение 48 часов. Согласно данным РСА, элементарная ячейка комплекса состоит из тетраядерного кластера  $[Zn_4(\text{O})_2(\text{OOC})_4]$ , образованного двумя кристаллографически независимыми ионами Zn1 и Zn2.

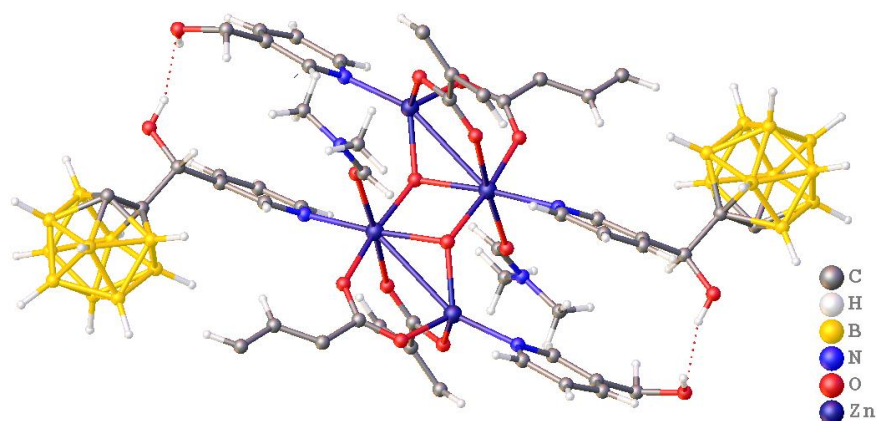


Рисунок 12. Структура комплекса  $[Zn_4(\mu_4\text{-bdc})_2(\mu_2\text{-oCB-L})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_2]$ .

Две карбоксилатные группы линкеров bdc, один пиридиновый фрагмент  $\mu_2\text{-oCB-L}$  и атом  $\mu_3\text{-O}$  тетраэдрически координированы к обоим ионам Zn1. Оба иона Zn2 октаэдрически координируют две карбоксилатные группы линкеров bdc, один пиридиновый фрагмент  $\mu_2\text{-oCB-L}$ , два атома  $\mu_3\text{-O}$  и молекулу DMF. Каждая карбоксилатная группа линкера bdc связывает два иона Zn(II) в одном звене  $Zn_4$ , затем два звена  $Zn_4$  соединяются, образуя квадратные сеточные слои  $Zn_4(\text{bdc})_2$ . Данные слои дополнительно соединяются опорными линкерами  $\mu_2\text{-oCB-L}$ , создавая трехмерную структуру, содержащую одномерные каналы.

Пористый координационный полимер цинка(II) с производным карборана описан также в работе [60]. Комплекс  $[Zn_4OL_3(DEF)_3]$  ( $L = 1,10$ -дикарбокси-1,10-дикарба-кклозо-декаборан,  $DEF = N,N$ -диэтилформамид) (рис. 13) получен путем стандартной сольвотермической реакции в смеси растворителей на основе амида.

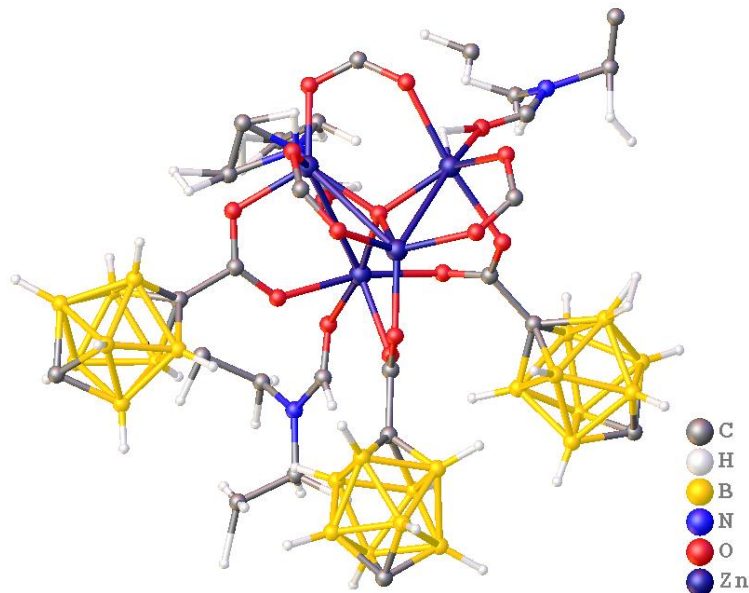


Рисунок 13. Структура комплекса  $[Zn_4OL_3(DEF)_3]$ .

Аналогично вышеописанному комплексу [59], основой построения супрамолекулярной конструкции полученного комплексного соединения является  $[Zn_4O(COO)_6]$ .

В работе [61] описывается металлоорганический каркасный материал на основе комплекса цинка(II) с депротонированной формой 1,12-дигидроксикарбонил-1,12-дикарба-кклозо-додекаборана ( $n$ -CDC), который может использоваться для целей БНЗТ, молекулярной доставки в биомедицине и в качестве молекулярного двигателя. Рентгеноструктурный анализ данного соединения показал, что монокристалл комплекса  $[Zn_3(OH)(n-CDC)_{2.5}(DEF)_4]_n$  состоит из трех ионов цинка(II), два из которых координируют две молекулы диэтилформамида (DEF), причем каждая в октаэдрической геометрии. Кроме того, один из дикарбоксилатных лигандов связан с цинком(II) только через один атом кислорода. Далее атомы цинка(II) соединяются тройным мостиковым гидроксидным ионом (рис. 14).

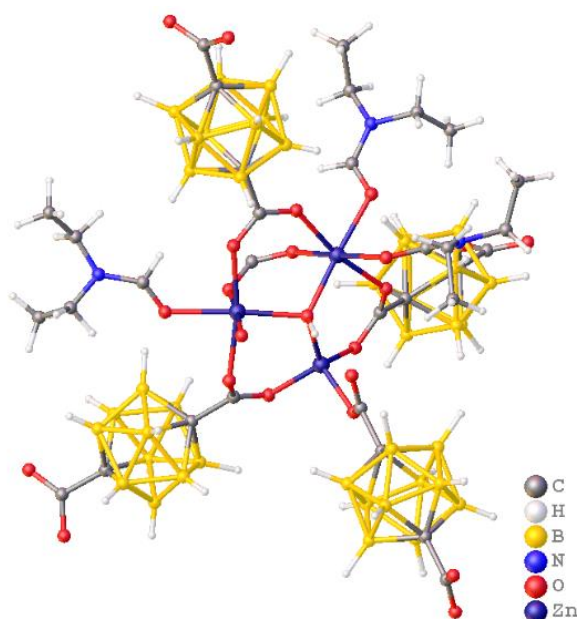


Рисунок 14. Структура комплекса  $[Zn_3(OH)(n-CDC)_{2.5}(DEF)_4]_n$ .

В работе [62] описаны координационные полимеры цинка(II) с 1,7-бис{(пиридин-4-ил)метанол}-1,7-дикарба-клязо-додекабораном (L) и 1,3,5-бензолтрикарбоксовой кислотой ( $H_3BTV$ ) и 1,2,4,5-тетракис(4-карбоксифенил)бензолом ( $H_4TSPB$ ). Данные соединения получены при взаимодействии нитрата цинка(II) с лигандом L и  $H_3BTV$  или  $H_4TSPB$  в смеси DMF/этанол/ $H_2O$ .

Согласно данным РСА, основной строительной единицей комплекса  $[Zn_4(BTV)_2(L)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O \cdot 4DMF$  является кластер  $[Zn_4O_2(COO)_6N_2]$  (рис. 15а), в котором четыре иона  $Zn(II)$  связаны шестью лигандами BTV и двумя лигандами L.  $Zn(1)$  координирует четыре атома кислорода трех различных лигандов BTV и два атома кислорода двух групп OH.  $Zn(2)$  координирует один лиганд L, три атома кислорода трех лигандов BTV, одну группу OH и одну молекулу воды. Металлические центры  $Zn(3)$  и  $Zn(4)$  координируют два атома кислорода двух лигандов BTV, одну группу OH и один лиганд L, в случае  $Zn(3)$ , или одну молекулу воды в случае  $Zn(4)$ . В данном комплекса лиганды L соединяют две тетраядерные частицы  $Zn(II)$  с расстоянием N–N 12.20 Å, создавая зигзагообразные цепи (рис. 15б).

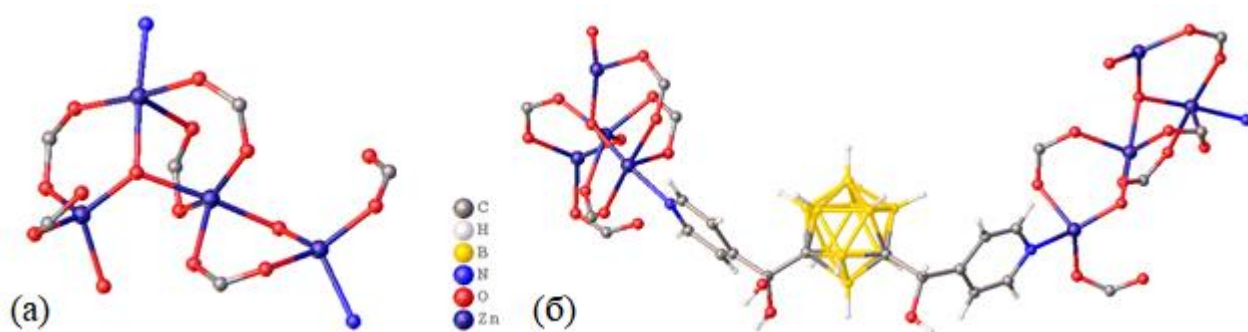


Рисунок 15. Координационное окружение металлических центров Zn(II) в тетраэдрной комплексной частице  $[Zn_4O_2(COO)_6N_2]$  (а), две тетраэдрных частицы Zn(II) связанные лигандом L (б).

Строительной единицей комплекса  $[Zn_2(TCPB)(L)] \cdot 2DMF$  является кластер  $[Zn_2(COO)_4N_2]$  (рис. 16а).

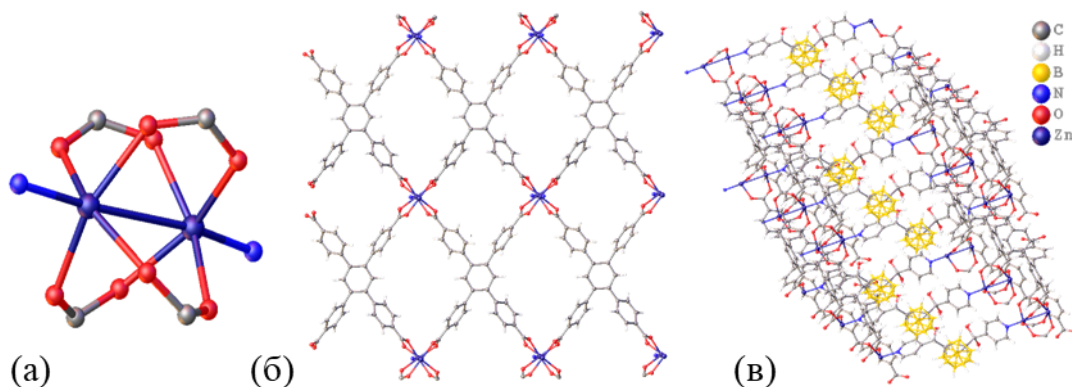


Рисунок 16. Строение кластера  $[Zn_2(COO)_4N_2]$  (а), 2D-слой комплекса  $[Zn_2(TCPB)(L)]$  (б), трехмерная структура (в).

Оба центра Zn(II) координируют четыре атома кислорода четырех разных линкеров TCPB и один атом азота лиганда L с расстоянием Zn–N 2.030(4) Å. В данной структуре каждый лиганд TCPB полностью депротонирован и бидентатно координирует четыре единицы  $[Zn_2(COO)_4N_2]$ , выполняя роль мостиков, и создавая 2D-слои (рис. 16б). Эти слои дополнительно пронизываются линкерами L с расстоянием N–N 12.04 Å, в результате чего образуется трехмерный двукратно взаимопроникающий каркас (рис. 16в).

В работе [63] описываются синтез и свойства пористых 2D и 3D открытых металлорганических каркасных (MOF) материалов на основе цинковых солей и

производных *n*-карборана, которые потенциально могут использоваться при разделении газов. Оба пористых полимера получены при взаимодействии гексагидрата нитрата цинка(II) с соответствующим производным *n*-карборана в результате сольвотермического синтеза.

Кристаллографический анализ показал, что 3D MOF представляет собой открытый каркас с повторяющимися строительными единицами, состоящими из металлических кластеров  $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$  (рис. 17). Лиганд соединяет узлы, образованные атомами Zn(II).

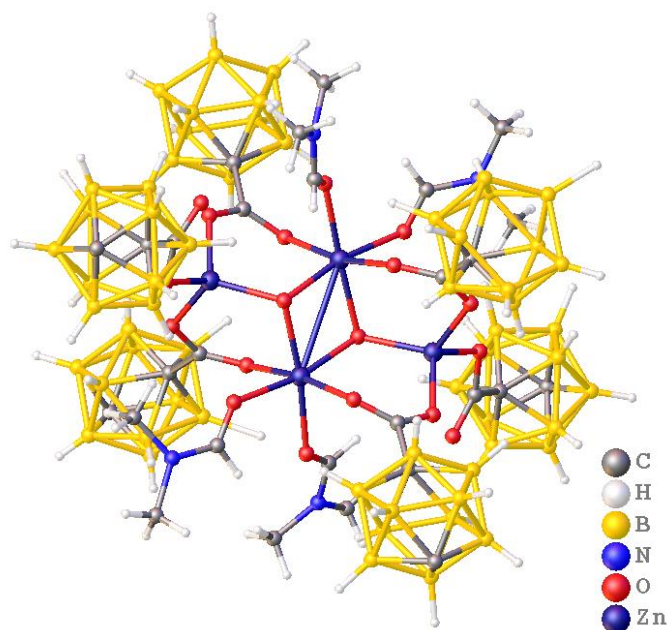


Рисунок 17. Структура 3D цинкового пористого координационного полимера.

Асимметричная частица 3D MOF состоит из четырех ионов Zn(II), трех лигандов-производных *n*-карборана, двух гидроксильных групп и четырех фрагментов DMF. Один из трех лигандов связывает четыре иона Zn(II) и два соседних кластера  $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$ . Остальные два независимых фрагмента соединяют три металлических центра с двумя соседними узлами  $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$ . Гидроксильные группы соединяют три металлических центра в одном кластере, а молекулы DMF завершают координационную сферу октаэдрических металлических центров.

В отличие от 3D, 2D цинковый пористый координационный полимер представляет собой каркас, состоящий из одномерных слоев. Данный MOF состоит

из двухъядерных кластеров  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ , связанных между собой с четырьмя дианионными лигандами, с образованием 2D бесконечного слоя (рис. 18).

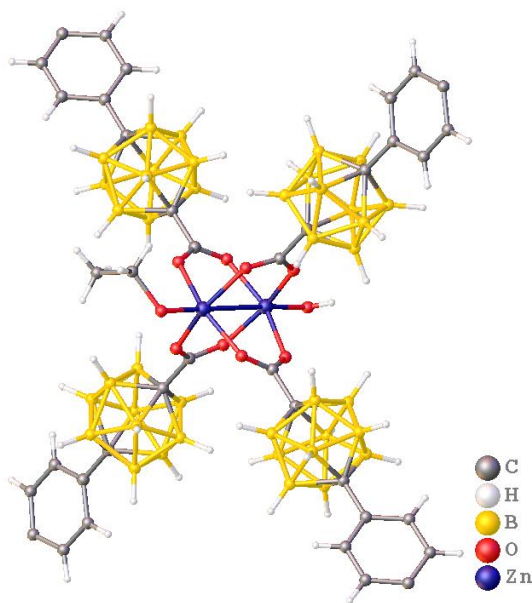


Рисунок 18. Структура 2D цинкового пористого координационного полимера.

Оба центра  $\text{Zn}(\text{II})$  являются пентакоординированными в искаженной квадратно-пирамидальной геометрии внутри кластера на основе  $\text{Zn}_2$ . Авторы отмечают, что координированные растворители стабилизируют структуру за счет водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Олигомерная соль цинка(II) с *m*-карборандикарбоновой кислотой (МСА), которая выполняет роль тетрадентатного мостикового лиганда, описывается в работе [64]. Данное соединение было получено при взаимодействии МСА с оксидом цинка(II) в эквимольных соотношениях при перемешивании при 60–80 °С в течение 2–6 ч. Монокристаллы комплекса  $\text{Zn}(\text{II})$  с МСА, пригодные для РСА, получены непосредственно из реакционной смеси.

Согласно данным кристаллографического анализа, данный комплекс представляет собой линейный полимер с бесконечной цепью, в которой фрагменты  $[\text{Zn}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  чередуются с *мета*-карборановыми остовами, ковалентно связанными с карбоксильными группами (рис. 19).



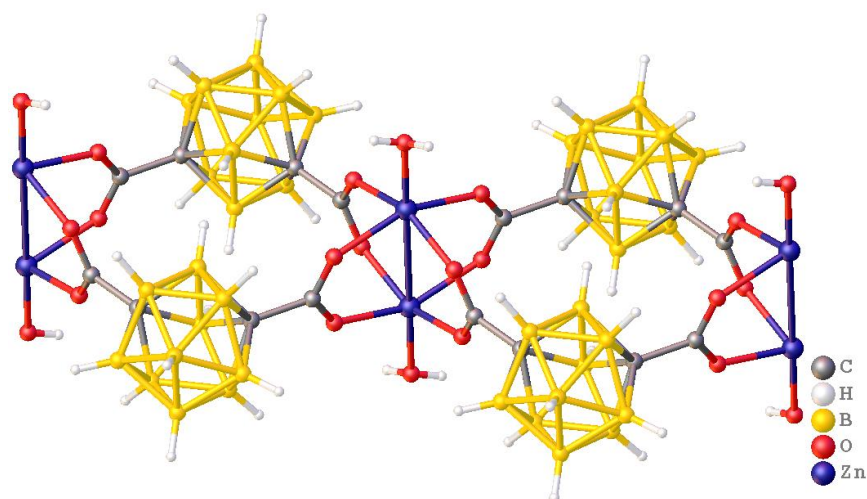


Рисунок 19. Структура полимера Zn(II) с МСА.

Каждый остаток  $\text{OOC}-(m\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{-COO}$  представляет собой тетрадентатный лиганд, координирующий четыре катиона металла. Каждый атом металла находится в тетрагонально-пирамидальном окружении и координирует четыре различных фрагмента  $\text{COO}$  и одну молекулу воды. Расстояние между атомами цинка(II) в структуре олигосоли составляет  $2.957(1) \text{ \AA}$ , что соответствует укороченному Ван-дер-Ваальсовому контакту.

1D координационные полимеры Zn(II) и Cd(II) с карборанилфосфинатным лигандом описываются в работе [65]. Они получены при взаимодействии соли  $\text{Na}[1\text{-OPH}(\text{O})\text{-}1,7\text{-клизозо-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$  с хлоридом соответствующего металла в метаноле или этаноле. Методом РСА авторам удалось установить структуру 1D координационного полимера кадмия(II) (рис. 20).

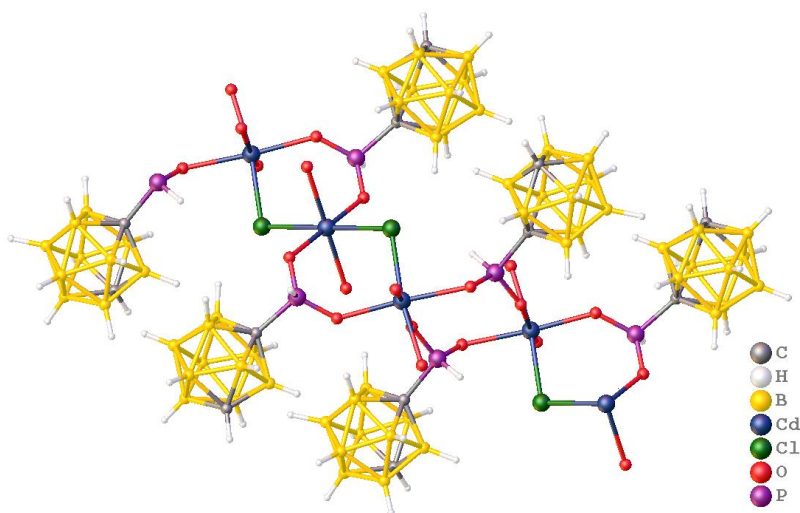


Рисунок 20. Структура  $([\text{Cd}_3\text{Cl}_2(1\text{-OPH}(\text{O})\text{-}1,7\text{-клизозо-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_4(\text{H}_2\text{O})_6])_n$ .

Каркас данного полимера является строго неорганическим и состоит из атомов Cd(II), карборанилфосфината, хлорида и воды, которые образуют спиральную 1D-цепь. В структуре представлены два различных искаженных гексакоординированных иона Cd(II) (Cd(1) и Cd(2)). Атом Cd(1) связан с обоими соседними ионами Cd(2) через два хлоридных и два *син-анти* карборанилфосфинатных лиганда; два атома кислорода от двух лигандов воды завершают октаэдрическую геометрию Cd(1). В свою очередь Cd(2) связан с Cd(1) и с Cd(2). Оба атома Cd(2) удерживаются вместе двумя *анти-анти* карборанилфосфинатными мостиками, а октаэдрическая геометрия Cd(2) завершается двумя лигандами H<sub>2</sub>O и двумя мостиковыми лигандами, через которые Cd(2) связывается с Cd(1), хлоридным лигандом и одним атомом кислорода карборанилфосфинатного лиганда. Расстояния Cd(2)–Cd(2) составляет 5.810 Å, а Cd(2)–Cd(1) 4.098 Å. Подобное различие авторы связывают с пространственно ограниченной природой хлор-лигандных мостиков.

На основании данных различных физико-химических методов анализа (ESI-MS, ИК-спектроскопия, РФА, ЯМР) авторы [65] предполагают, что структура 1D координационного полимера цинка(II) аналогична структуре кадмиевого полимера.

При взаимодействии хлорида цинка(II) с 1,2-(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> в этаноле на воздухе авторами [66] получен комплекс цинка(II) с *бис*(фосфорил)-*нидо*-карбораном. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, атом Zn(II) координирует четыре атома кислорода двух бидентатно координированных лигандов [7,8-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>. Два карборановых аниона находятся с противоположных сторон в *транс*-конформации (рис. 21).

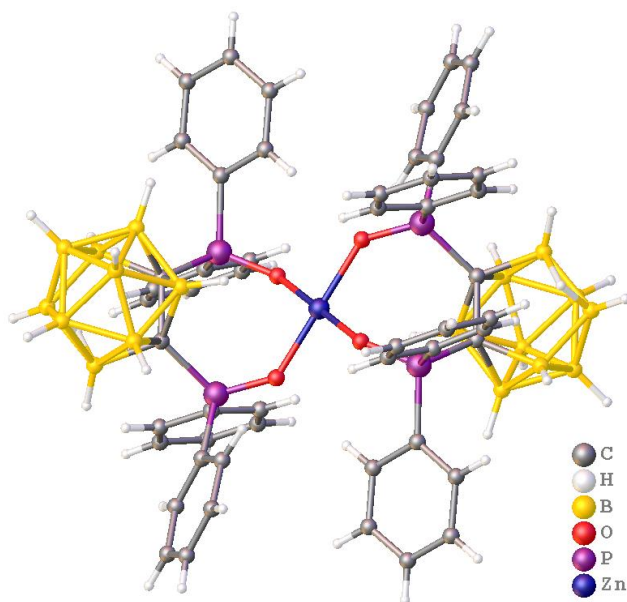


Рисунок 21. Структура комплекса  $[Zn\{7,8-(OPPh_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10}\}_2]$ .

В последнее время цинковые комплексы порфиринов [67–72] и фталоцианинов [73–77] с кластерными анионами бора признаны одними из наиболее многообещающих агентов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) злокачественных опухолей [78, 79].

### 1.3. Комплексные соединения, в которых металл координирует кластерный анион бора

В данной группе соединений кластерные анионы бора непосредственно координируются атомом металла. Связь металла с борным кластером может осуществляться трехцентровыми двухэлектронными связями МНВ, прямыми  $\sigma$ -связями М–В, а также атомы металла могут внедряться в борный остов с помощью многоцентровых связей, образуя единый металлоборановый кластер.

Одними из первых примеров подобных соединений, о которых стало известно еще в 60-е годы, являются молекулярные комплексы общей формулы  $[L_2M(B_{10}H_{12})]$  ( $L$  = эфирный растворитель,  $M$  =  $Zn(II)$  [80],  $Cd(II)$  [81]), содержащие *нидо*-бороводородный анион. Данные соединения получены при взаимодействии цинкорганических и кадмийорганических соединений типа  $Et_2Zn$  или  $Et_2Cd$  с декабораном в диэтиловом эфире при комнатной температуре. Дальнейшая

ионизация полученных соединений в водных или спиртовых растворах приводила к образованию дианионов  $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$  ( $M = Cd(II), Zn(II)$ ) (рис. 22). Идентификация топологии данных соединений проводилась на основании ИК- и УФ- и ЯМР-спектров. Следует отметить, что данные комплексные соединения являются первыми примерами молекул, содержащих прямые связи Zn–B и Cd–B.

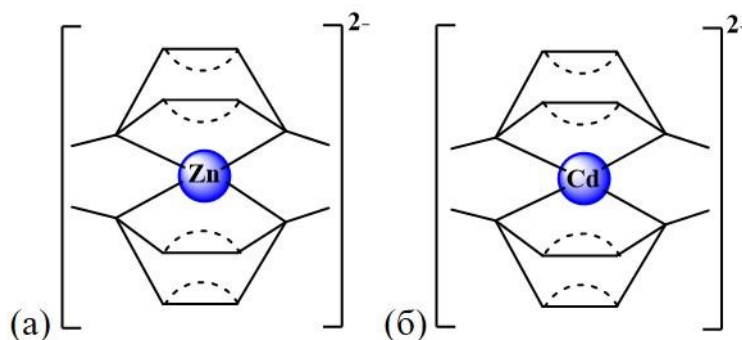


Рисунок 22. Топология комплексных анионов  $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$  (а) и  $[Cd(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$  (б).

Спустя 10 лет Greenwood с соавторами методом рентгеноструктурного анализа получили структуры комплексных соединений  $[Ph_3MeP]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$  [82] и  $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})]_2$  [83]. В комплексе  $[Ph_3MeP]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$  два аналогичных кластера можно рассматривать как бидентатный лиганд  $(B_{10}H_{12})^{2-}$ , координированный атомом Zn(II) (рис. 23).

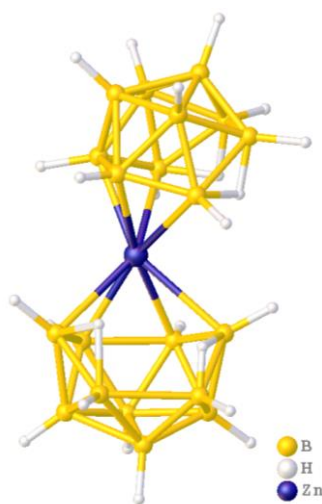


Рисунок 23. Структура аниона  $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ .

В димере  $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})]_2$  каждый атом кадмия(II) связан с двумя ионами  $(B_{10}H_{12})^{2-}$  с помощью трехцентровых связей. Координационное окружение каждого атома кадмия(II) завершается двумя эфирными лигандами (рис. 24).

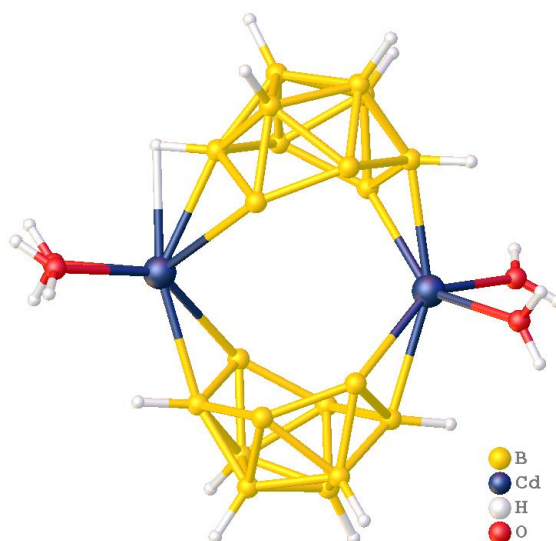


Рисунок 24. Структура комплекса  $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})]_2$ .

Два аниона  $(B_{10}H_{12})^{2-}$  выступают в качестве мостиков между двумя атомами металла и можно считать, что данное соединение получено из декаборана путем замены двух мостиковых атомов водорода на атомы кадмия(II).

Молекулярная структура димерного комплекса цинка(II) с *нидо*-каборановыми анионами была получена еще в 1998 году. В работе [84] описывается синтез и структурные характеристики комплекса  $[(\text{нидо-}C_2B_9H_{11})ZnNMe_3]_2$ . В данном соединении два фрагмента *нидо*- $C_2B_9H_{11}$  связаны атомами бора *нидо*-карборановых остатков и фрагментами  $Me_3NZnZnNMe_3$ , в которых атомы Zn(II) находятся на расстоянии 2.800(1) Å (рис. 25).

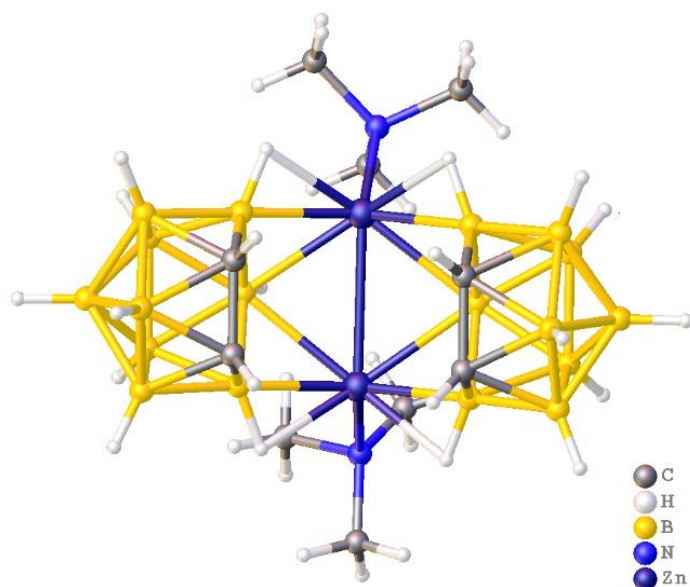


Рисунок 25. Структура комплекса  $[(\text{нидо-}C_2B_9H_{11})ZnNMe_3]_2$ .

Атомы бора и цинка(II) связаны в плоскую ромбовидную кольцевую систему  $Zn_2B_2$ . Помимо данного кольца координация каждого атома Zn(II) дополняется одним лигандом  $NMe_3$  и взаимодействием двух связей B–H с каждым атомом металла.

Еще один пример металлоборана, в котором два борных кластера связаны одним атомом металла, а именно атомом кадмия(II), описан в работе [85]. Комплекс  $[K(18\text{-crown-}6)]_2[Cd(B_9H_{13})_2]$  был получен при добавлении суспензии  $CdCl_2$  в THF к раствору  $K_2(B_9H_{13})$  в том же растворителе при  $-78^\circ C$  с последующим добавлением 18-crown-6 и диэтилового эфира. Методом РСА установлено, что два *нидо-6*-кадмийдекаборановые кластеры объединены общим атомом кадмия(II) (рис. 26).

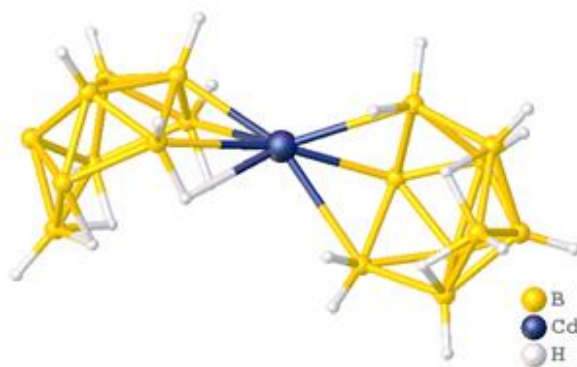


Рисунок 26. Строение аниона  $[Cd(B_9H_{13})_2]^{2-}$ .

Данная структура интересна тем, что в ней проявляется нетипичная для *нидо*-6-металлдекаборанов асимметрия, обусловленная тем, что расстояния Cd–B неэквивалентны [ $\text{Cd}(1)\text{--B}(2,12) = 2.287 \text{ \AA}$ , а  $\text{Cd}(1)\text{--B}(5,7,15,17) = 2.581 \text{ \AA}$ ].

Аналогичный пример комплексного соединения, в котором два производных *нидо*-карборановых анионов связаны посредством атома Zn(II) описан в работе [86]. В данной статье речь идет о стабилизированных аминоалкилдикарболлидными лигандами цинковых металлоценов, которые способны играть ключевую роль для реакций трансметаллирования. Дикарболлил цинкоцена  $[(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Zn}][(\eta^1\text{-NMe}_2)\text{ZnEt}]_2$  и полуцинкоцена  $[(\eta^3\text{-MeC}_2\text{B}_9\text{H}_9)\text{ZnEt}][(\eta^1\text{-NBn}_2)\text{ZnEt}]$ , содержащие катионные N-координированные фрагменты этилцинка, были получены при взаимодействии дикарболлиламиновых лигандов с тремя эквивалентами  $\text{ZnEt}_2$  в толуоле. Согласно данным РСА, в дикарболлиле цинкоцена атом Zn1 располагается в центре инверсии, координационное окружение цинка(II) является октаэдрическим по отношению к плоскости  $\text{C}_2\text{B}_3$  карболлидного лиганда [ $\text{Zn1--C}_2\text{B}_3 = 1.656 \text{ \AA}$ ] (рис. 27). Лиганд  $\text{C}_2\text{B}_3$  несимметрично координирован атомом Zn1 с короткими расстояниями Zn–B, но длинными расстояниями Zn–C.

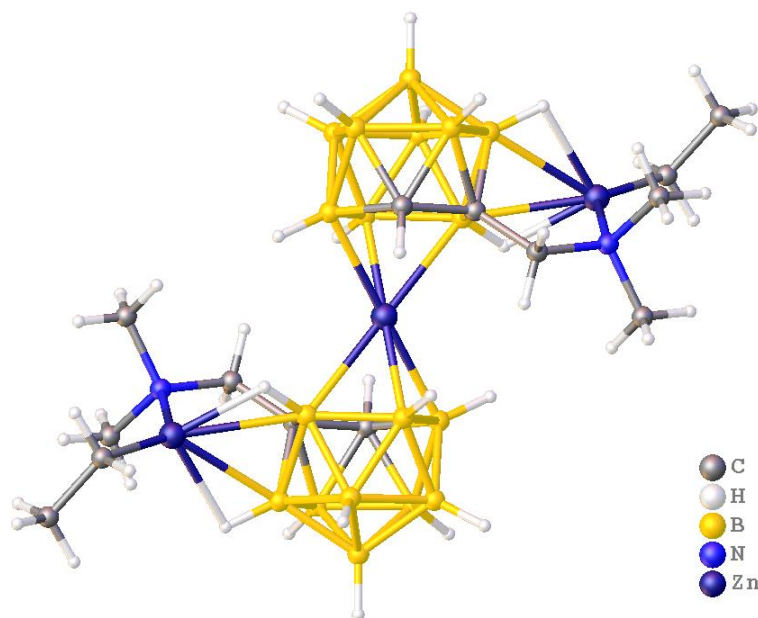


Рисунок 27. Структура комплекса  $[(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Zn}][(\eta^1\text{-NMe}_2)\text{ZnEt}]_2$ .

Кристаллографический анализ полуцинкоцена показал, что атом Zn1 занимает

апикальную вершину икосаэдра (рис. 28), а также участвует в  $\pi$ -координации с дикарборлидными кольцами. Как и в случае цинкоцена, проявляется заметное удлинение расстояния Zn1–C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> (1.616 Å), что указывает на несимметричную связь между атомом Zn1 и атомами углерода и бора на открытой грани C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>.

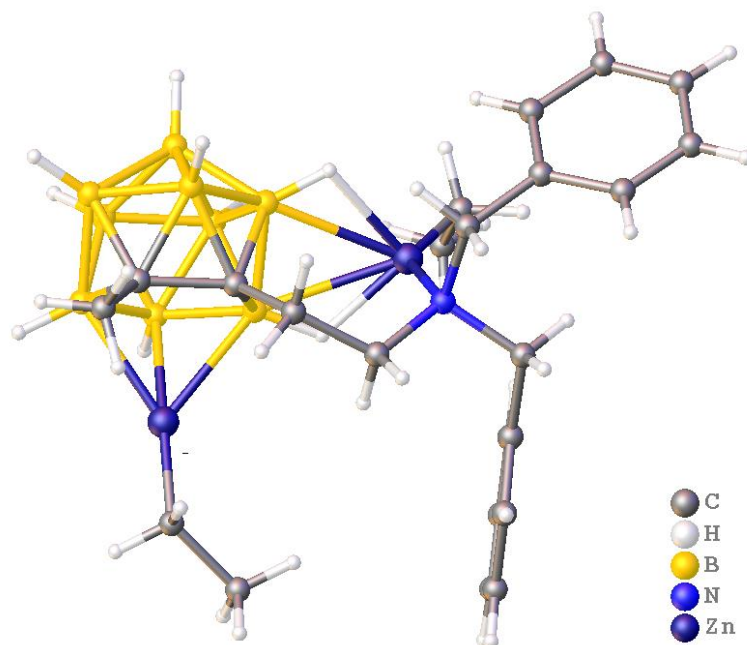


Рисунок 28. Структура комплекса  $[(\eta^3\text{-MeC}_2\text{B}_9\text{H}_9)\text{ZnEt}][(\eta^1\text{-NBn}_2)\text{ZnEt}]$ .

В работе [87] впервые был выделен и полностью охарактеризован дианион  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  в виде цинката  $[\text{Zn-CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{Me}_3\text{N})\text{Cl}_2(\text{THF})_2\text{Li}]^-$ . Данное соединение было получено путем литирования  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$  в диэтиловом эфире с последующим трансметаллированием  $\text{ZnCl}_2$  в смеси диэтиловый эфир/тетрагидрофуран при 20°C. Методом РСА было установлено, что данная соль состоит из катиона  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  и карборанилцинкатного аниона. Координационное окружение атома цинка(II) образовано атомом углерода кластера, триметиламиновым лигандом и двумя хлоридами, выполняющими роль мостиковых лигандов по отношению к звену  $\text{Li}(\text{THF})_2$  (рис. 29). Расстояния C1–Zn1 составляет 2.032(7) Å, Zn1–N1 2.094(8) Å, Zn1–Cl1 2.327(2) Å и Zn1–C11 2.320(2) Å.



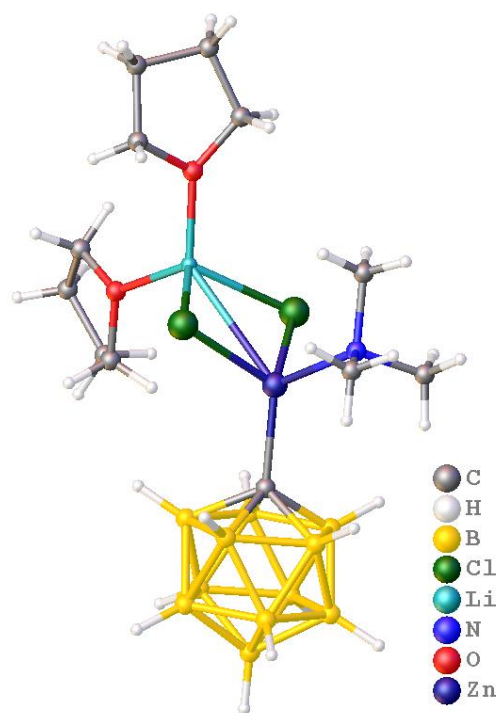


Рисунок 29. Строение карборанилцинкатного моноаниона.

Использование цинк-связанного карборана сделало возможным эффективное и селективное замещение  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  различными производными для разнообразных применений.

В работе [88] описывается кадмиевое соединение станна-к closо-додекабората, который является универсальным лигандом с нуклеофильными свойствами в координационной химии переходных металлов [89]. Комплекс  $[\text{Et}_3\text{NH}]_6[\text{Cd}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]$  был получен при взаимодействии  $\text{CdBr}_2$  с  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  в соотношении 1 : 4 в ацетонитриле. Согласно данным РСА, данное соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $C2/c$ . Тетраэдрическое координационное окружение атома кадмия(II) слегка искажено, углы  $\text{Sn}-\text{Cd}-\text{Sn}$  составляют около  $98.840(11)^\circ$  и  $119.108(6)^\circ$  (рис. 30).

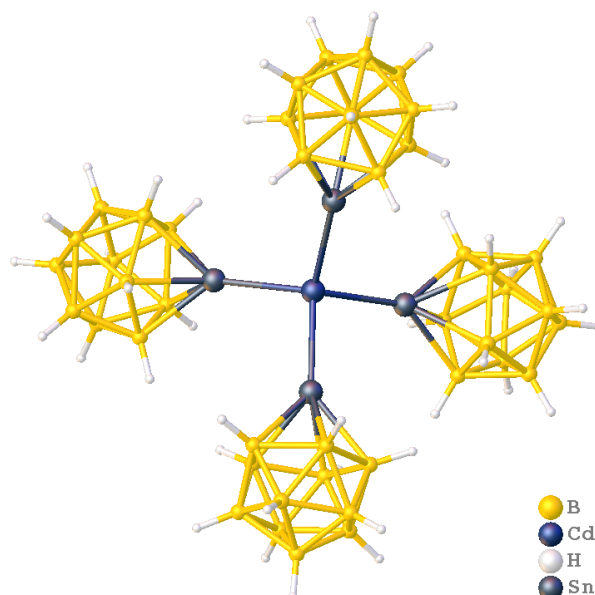


Рисунок 30. Структура аниона  $[Cd(SnB_{11}H_{11})_4]^{6-}$ .

Ионоподобная частица, полученная авторами [90] проявляет каталитическую активность в реакциях гидросилилирования и внутримолекулярного гидроаминирования, с помощью которого был выделен аминный аддукт  $\{CH_2CHCH_2C(Ph)_2CH_2NH_2\}_3ZnCB_{11}Cl_{11}$ , в котором присутствует редкая  $\sigma$ -связь переходный металл-карборан (рис. 31).

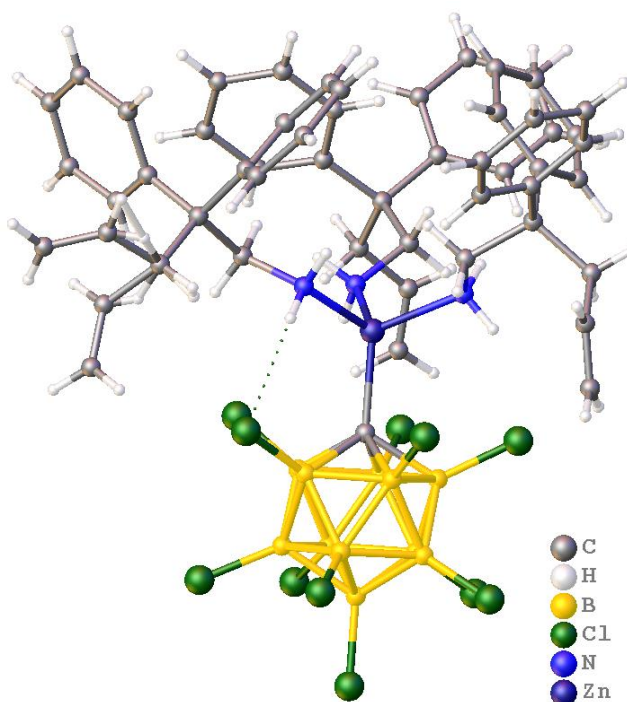


Рисунок 31. Структура комплекса  $\{CH_2CHCH_2C(Ph)_2CH_2NH_2\}_3ZnCB_{11}Cl_{11}$ .

Среди комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с *κ*-бороводородными анионами, находящимися во внутренней координационной сфере, известен комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cd}[\eta^3\text{-B}_6\text{H}_6]_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [91]. Данное соединение является комплексом сэндвичевого типа, в котором атом кадмия(II) координирует два гексагидро-*κ*-гексаборатных аниона посредством трехцентровых двухэлектронных связей (3ц2е) (рис. 32).

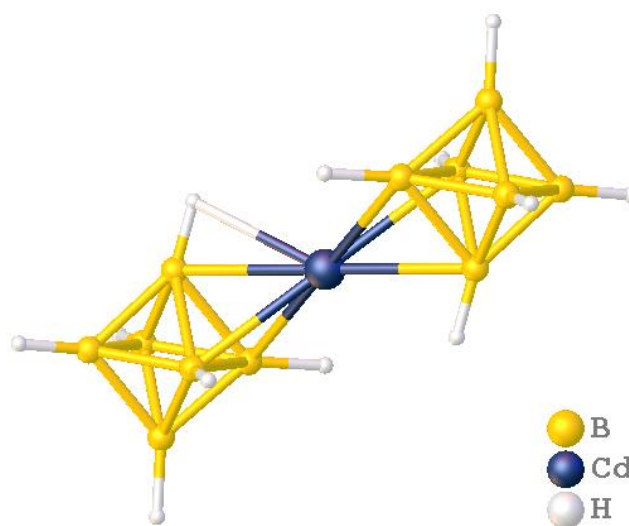


Рисунок 32. Структура комплексного аниона  $[\text{Cd}(\eta^3\text{-B}_6\text{H}_6)_2]^{2-}$ .

#### 1.4. Заключение по литературному обзору

Бороводородные анионы  $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$  и их производные и аналоги (металлабораны, металакарбораны) являются уникальным классом полидентатных лигандов и благодаря своей высокой кинетической и термической устойчивости, они весьма перспективны для использования в синтетической координационной химии.

В настоящее время весьма актуально и популярно получение и исследование координационных соединений с лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами, поэтому на сегодняшний день химия кластерных анионов бора направлена в основном на практическое применение: от потребностей в медицине, до спейсеров в химии высокопористых координационных полимеров.

Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что при формировании координационного полиэдра цинка(II) и кадмия(II) предпочтение отдается азот или кислородсодержащим лигандам. В рамках обзора литературных источников можно заключить, что вопросы координационной химии кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования Zn(II), Cd(II), а именно способы координации, наличие вторичных взаимодействий, исследование характера донорно-акцепторных взаимодействий, в литературе остаются малоизученными.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Физико-химические методы исследования

**Элементный анализ**<sup>1</sup> на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba) (перед проведением анализа образцы высушивали до постоянной массы).

**Определение содержания бора, кадмия и цинка**<sup>2</sup> выполнено методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo с индуктивно связанной плазмой.

**ИК-спектры**<sup>3</sup> исходных соединений и продуктов реакций записывали на ИК фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Исследовались суспензии твердых образцов в вазелиновом (Aldrich) масле и CCl<sub>4</sub>. Для записи спектров использовали пластинки NaCl.

**Электронные спектры поглощения**<sup>3</sup> (ЭСП) образцов получены на спектрофотометре СФ 103 в УФ и видимой области 13 000–50 000 см<sup>-1</sup> с образцов, растворенных в CH<sub>3</sub>CN и в виде суспензий в глицерине.

**Спектры люминесценции**<sup>4</sup> комплексов цинка(II) и кадмия(II) в твердом состоянии, а также некоординированных лигандов L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> получены на спектрометре LOMO ISP-51 с записывающей фотоэлектронной кассетой FEK-2/3648 и на экспериментальной установке на базе спектрометра LOMO UM-2 с высокочувствительным фотоумножителем Hamamatsu H6780-20. В качестве

---

<sup>1</sup> CHN анализ выполнен в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН.

<sup>2</sup> Определение бора, кадмия и цинка выполнено зав. АИЦ ФГУП «ИРЕА» к.х.н. Ретивовым В.М.

<sup>3</sup> ИК-спектры и ЭСП записаны и интерпретированы совместно с к.х.н. Гоевой Л.В. в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН.

<sup>4</sup> Спектры люминесценции записаны и интерпретированы Журавлевым К.П. и д.ф.-м. н. Царюк В.И. в Фрязинском филиале ФГБУН института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

возбуждающих источников излучения использовали высокомоощный светодиод Nichia NCSU033B (365 нм) и светодиодный лазер (405 нм, 100 мВт). Спектры люминесценции получали при 77 и 295 К. Кристаллы или порошкообразные вещества помещали в кварцевые ампулы. Измерения проводились в одинаковых экспериментальных условиях для всех образцов. Оценка интенсивности люминесценции проводилась в максимуме полосы при возбуждении 405 нм.

**Механоактивацию** проводили на вибрационной мельнице Retsch MM400 с двумя зажимами для размольных стаканов, в диапазоне частот от 7 до 30 Hz. Использовали размольные стаканы объемом 25 мл из нержавеющей стали и футурированные диоксидом циркония. В качестве размольных тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 4 и 8 мм.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)**<sup>5</sup> проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов  $2\theta$  5–80° и шагом 0.01125°. Для получения дифрактограмм образцы тщательно растирали в агатовой ступке.

**Рентгеноструктурные исследования**<sup>6</sup> проводили на дифрактометре Bruker SMART APEX II в режиме  $\omega$ -сканирования с использованием излучения  $\text{MoK}\alpha$ , монохромированного графитом ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов [92], включенными в программный пакет OLEX2 [93]. Кристаллографические данные комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номера CCDC указаны после синтеза соединений.

---

<sup>5</sup> Рентгенофазовый анализ выполнен к.х.н. Бузановым Г.А. в ЦКП ИОНХ РАН.

<sup>6</sup> Рентгеноструктурные исследования монокристаллов выполнены в ЦКП ИОНХ РАН к.х.н. Кубасовым А.С., к.х.н. Чураковым А.В. и д.х.н. Нефедовым С.Е.

**Анализ поверхности Хиршфельда**<sup>7</sup> выполнен с использованием программы Crystal Explorer 17.5 [94]. Донорно-акцепторные группы визуализированы с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности, а поверхности  $d_{\text{norm}}$  отображены по фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (синий) а.е.

## 2.2. Синтез и очистка исходных веществ

Толуол, гептан, *орто*-ксилол, диэтиловый эфир, гексадекан, ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), *N,N*-диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO) фирмы Aldrich (HPLS grade) использовали без дополнительной очистки.

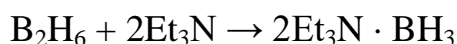
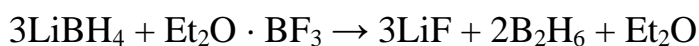
Диэтиловый эфир встряхивали с 10% раствором сульфата железа(II). Согласно принятым методикам, контролировали содержание пероксидов, затем перегоняли над алюмогидридом лития ( $t_{\text{кип}} = 34\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Коммерческие реактивы борогидрид лития  $\text{LiBH}_4$ , гидроксид калия KOH, бромид тетрабутиламмония, нитрат цинка(II)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нитрат кадмия(II)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , карбонат цинка(II)  $\text{ZnCO}_3$ , карбонат кадмия(II)  $\text{CdCO}_3$ , безводный хлорид цинка(II)  $\text{ZnCl}_2$ , хлорид кадмия(II)  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2,2'-бипиридил (Bipy), 2,2'-бипиридиламин (BPA), 1,10-фенантролин (Phen) фирмы Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Триэтиламин [95] в течение нескольких дней встряхивали с твердым гидроксидом калия до прекращения потемнения KOH, а затем перегоняли при атмосферном давлении ( $t_{\text{кип}} = 89\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Эфират трехфтористого бора  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  [95] перегоняли в вакууме ( $t_{\text{кип}} = 38\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 6\text{ мм рт. ст.}$ ).

Триэтиламиноборан  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$  [95] получали согласно схеме:



---

<sup>7</sup> Анализ поверхности Хиршфельда выполнен к.х.н. Кубасовым А.С. (ИОНХ РАН).

Навеску  $\text{LiBH}_4$  (24 г, 1.08 моль) помещали в трехгорлую колбу, которая была снабжена капельной воронкой и магнитной мешалкой. Затем добавляли 400 мл диэтилового эфира и пропускали ток сухого аргона в течение 15 мин. К полученной суспензии по каплям добавляли 55 мл (63 г, 0.44 моль) эфирата трехфтористого бора  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ . Диборан, выделяющийся при этом, током сухого аргона вытесняли из колбы и поглощали триэтиламином (250 мл). По окончании выделения газа триэтиламин отгоняли сначала при атмосферном давлении ( $t_{\text{кип}} = 89.5^\circ\text{C}$ ), а затем в вакууме ( $t_{\text{кип}} = 101^\circ\text{C}$ ,  $p = 13$  мм рт. ст.). Выход  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$  составил 95 мл (106 г). Выход по бору 85%.

**Декаборан-14.** Исходный технический 20% толуольный раствор декаборана-14 сублимировали в вакууме ( $t_{\text{суб.}} = 80^\circ\text{C}$ ,  $p = 1.3$  Па).

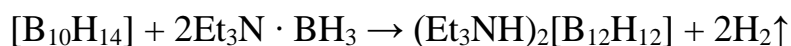
**Декагидро-клозо-декаборат триэтиламмония**  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  синтезировали из декаборана-14 по методике, описанной в [96], согласно схеме:



300 мл перегнанного *орто*-ксилола помещали в трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную термометром, механической мешалкой, обратным холодильником, вводом аргона и капельной воронкой, затем нагревали до  $50^\circ\text{C}$  и барботировали сухой аргон в течение 20 минут. Далее по каплям с помощью капельной воронки добавляли раствор 60 г (0,48 моль) сублимированного декаборана-14 в 200 мл *орто*-ксилола. При дальнейшем добавлении свежеперегнанного триэтиламина происходило образование желтого осадка  $1,6-(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]$ . Далее повышали температуру до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживали реакционную смесь в течение 3-х часов при непрерывном продувании аргоном, затем кипятили еще 8 часов при  $144^\circ\text{C}$ . При этом наблюдали изменение цвета осадка с желтого на белый. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. В результате получено 115 г целевого продукта, выход по бору 80%.

**Додекагидро-клозо-додекаборат триэтиламмония**  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  синтезировали пиролизом декаборана-14 в триэтиламинборане по известной методике [97] согласно схеме:





Гексадекан наливали в четырехгорлую колбу, снабженную воздушным обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, и нагревали до 190°C в постоянном токе аргона. Затем медленно добавляли раствор декаборана-14 (0.49 моль, 60 г) в 160 мл триэтиламинборана (1.1 моль, 126.5 г). В ходе реакции наблюдали бурное выделение водорода и образование осадка додекагидро-*клозо*-додекабората триэтиламмония. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали толуолом, гептаном и диэтиловым эфиром. Затем сухой осадок растворяли в 2.5 литрах кипящей воды, предварительно подкисленной 50 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствора выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Получено 144 г целевого продукта, выход по бору 85%.

**Додекагидро-*клозо*-додекабораты щелочных металлов  $\text{Li}^+$ – $\text{Cs}^+$**  получали кипячением додекагидро-*клозо*-додекабората триэтиламмония  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  в водном растворе соответствующего гидроксида до полного удаления триэтиламина.

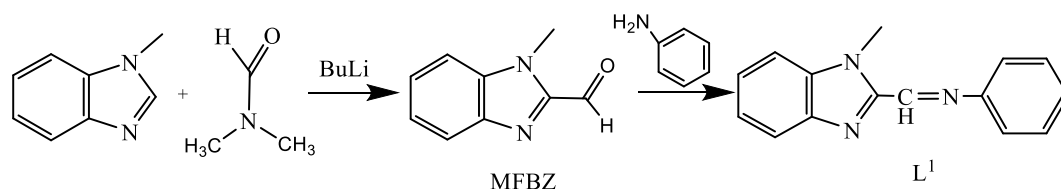
**Додекагидро-*клозо*-додекаборат тетрабутиламмония  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$**  получали по обменной реакции додекагидро-*клозо*-додекаборатов щелочных металлов с бромидом тетрабутиламмония.

**Кислоту  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (20%)** получали катионным обменом из додекагидро-*клозо*-додекаборатов щелочных металлов на сильнокислотном катионите КУ-2.

**Гексааквакомплексы  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ )** получали нейтрализацией водной кислоты  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  карбонатом соответствующего металла. рН раствора контролировали с помощью индикаторной бумаги.

### 2.3. Синтез органических лигандов $\text{L}^1$ и $\text{L}^2$

**1-метилбензимидазо-2-ил-метиленианилин  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$  ( $\text{L}^1$ )** синтезировали по методике, описанной в [98], через стадию образования 1-метил-2-формилбензимидазола (MFBZ), согласно схеме:



Предварительно полученный MFBZ (13.6 ммоль, 2.18 г) из 1-метилбензимидазола (30.3 ммоль, 4.00 г) и DMF (68.2 ммоль, 4.98 г) растворяли в 15 мл абсолютного этилового спирта EtOH, затем добавляли анилин (14.3 ммоль, 1.33 г). Реакционный раствор перемешивали в атмосфере сухого аргона в течение 72 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и гексаном. Полученный продукт перекристаллизовывали из горячего этанола и сушили вакуумным масляным насосом. Получено 2.72 г целевого продукта, выход 85%.

### 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (L<sup>2</sup>)

К раствору 1-этил-2-аминобензимидазола (10 ммоль) в 15 мл 95% фосфорной кислоты при  $-5^{\circ}\text{C}$  при энергичном перемешивании в течение 15–20 минут под слой жидкости прибавляли по каплям раствор NaNO<sub>2</sub> (12 ммоль) в 4 мл воды с такой скоростью, чтобы температура не превышала  $-3^{\circ}\text{C}$ . Затем продолжали перемешивание ещё 30 мин, постепенно повышая температуру до  $2-5^{\circ}\text{C}$ , добавляли мочевины (0.1 г), и полученную густую массу диазораствора ярко-оранжевого цвета медленно вливали при перемешивании в охлажденный раствор анизола (10 ммоль) в 20 мл уксусной кислоты. Через 2 часа прекращали охлаждение, выдерживали смесь 10 часов при комнатной температуре, добавляли 50 мл воды, нейтрализуя NaHCO<sub>3</sub> до pH = 8. Затем оранжевые кристаллы азосоединения отфильтровывали,  $t_{\text{пл}} = 131-132^{\circ}$ . Получено 2.30 г целевого продукта, выход 82%.

Растворение оранжевого кристаллического лиганда L<sup>2</sup> (3 ммоль, 0.84 г) в 10 мл CH<sub>3</sub>CN с добавлением 2-х мкл CF<sub>3</sub>COOH с последующим изотермическим упариванием на воздухе в течение 48 часов привело к образованию пригодных для PCA монокристаллов соли (HL<sup>2</sup>)CF<sub>3</sub>COO · H<sub>2</sub>O красного цвета (CCDC 2051615). Получено 0.87 г целевого продукта, выход 76%.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (L<sup>2</sup>): Вычислено, %: C, 68.55; H, 5.75; N, 19.00; найдено, %: C, 68.31; H, 5.52; N, 19.62. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz.}}$  1598;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$

752, 734, 689.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm: 1.43 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.2$  Hz); 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.67 (qv, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$  Hz); 7.19 (d, 2H, H-4, H-7,  $J = 9.1$  Hz); 7.32 (t, 1H, H-5,  $J = 6.9$  Hz); 7.35 (t, 1H, H-6,  $J = 6.9$  Hz); 7.73–7.74 (m, 2H, H-2', H-6'); 8.04 (d, 2H, H-3', H-5',  $J = 9.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.60, 38.25, 55.81, 110.87, 114.93, 120.75, 123.25, 123.85, 125.46, 134.79, 141.69, 147.18, 154.42, 163.37$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3\text{F}_3$ : Вычислено, %: C, 54.82; H, 4.34; N, 14.21; найдено, %: C, 54.77; H, 4.29; N, 14.18. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$  3362;  $\nu(\text{NH})$  3182;  $\nu(\text{HOH})_{\text{H}_2\text{O}}$  1783;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1597;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1694;  $\nu(\text{CF})$  1134.

#### 2.4. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и органическими растворителями DMF или DMSO

**Общая методика синтеза комплексов  $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{solv} = \text{DMF}$  (1),  $\text{DMSO}$  (2);  $\text{M} = \text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{solv} = \text{DMF}$  (3),  $\text{DMSO}$  (4)).**

К предварительно полученному раствору  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (3 ммоль, 0.97 г) в 10 мл DMF или DMSO добавляли в твердом виде нитрат соответствующего металла  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (3 ммоль, 0.89 г при  $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ ,  $n = 6$ ; 0.92 г при  $\text{M} = \text{Cd}(\text{II})$ ,  $n = 4$ ) при постоянном перемешивании. В ходе гетерогенной реакции происходило полное растворение осадка. Бесцветные кристаллические осадки соединений **1–4** образовались в результате изотермического упаривания реакционных растворов на воздухе при комнатной температуре в течение недели. Выход 55%, 48%, 65% и 45% для комплексов **1–4** соответственно.

Пригодные для РСА монокристаллы комплексов **2** (*CCDC 1962993*) и **3** (*CCDC 1962992*) получены непосредственно из реакционных растворов.

$\text{ZnC}_{18}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{O}_6$  (**1**): Вычислено, %: C 34.75; H 8.42; N 13.51; Zn 10.51; B 17.4; найдено, %: C 34.65; H 8.37; N 13.23; Zn 10.46; B 16.9. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2558, 2530, 2519, 2504, 2433;  $\delta(\text{BBH})$  1010;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1636.

$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{46}\text{S}_6\text{B}_{10}\text{O}_6$  (**2**): Вычислено, %: C 22.09; H 7.11; Zn 10.02; B 16.6; найдено, %: C 21.98; H 7.07; Zn 9.98; B 16.1. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2525, 2462, 2425;  $\delta(\text{BBH})$  1010;  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1008.

$\text{CdC}_{18}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{O}_6$  (**3**): Вычислено, %: С 32.31; Н 7.83; N 12.56; Cd 16.80; В 16.2; найдено, %: С 31.98; Н 7.75; N 12.42; Cd 16.73; В 15.8. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2525, 2515, 2504, 2430;  $\delta(\text{BBH})$  1010;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1650.

$\text{CdC}_{12}\text{H}_{46}\text{S}_6\text{B}_{10}\text{O}_6$  (**4**) Вычислено, %: С 20.61; Н 6.63; Cd 16.07; В 15.5; найдено, %: С 20.52; Н 6.55; Cd 16.02; В 15.2. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2514, 2455, 2429, 2411;  $\delta(\text{BBH})$  1010;  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1010.

**$[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (M = Zn(II) (**5**), Cd(II) (**6**))**

Предварительно полученные гексааквакомплексы  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (9 ммоль, 2.84 г при M = Zn(II), 3.26 г при M = Cd(II)) растворяли в DMF (10 мл). В результате изотермического упаривания на воздухе в течение месяца получен белый кристаллический осадок комплексов **5** и **6**. Выход 45% и 53% для соединения **5** и **6** соответственно.

$\text{ZnC}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{B}_{12}\text{O}_6$  (**5**) Вычислено, %: С 33.48; Н 8.43; N 13.01; Zn 10.13; В 20.1; найдено, %: С 33.41; Н 8.37; N 12.88; Zn 9.91; В 15.2. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2457;  $\delta(\text{BBH})$  1056;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1645.

$\text{CdC}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{B}_{12}\text{O}_6$  (**6**) Вычислено, %: С 31.21; Н 7.86; N 12.13; Cd 16.23; В 18.7; найдено, %: С 31.19; Н 7.79; N 12.04; Cd 16.18; В 18.1. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2481, 2442, 2426;  $\delta(\text{BBH})$  1062;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1653.

**$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (**7**)**

Раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3 ммоль, 0.92 г) в 10 мл DMSO добавляли к раствору, содержащему  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (3 ммоль, 1.15 г) в том же объеме растворителя. Бесцветные кристаллы, образовавшиеся в результате изотермического упаривания на воздухе в течение недели при комнатной температуре, отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 45%.

$\text{CdC}_{12}\text{H}_{48}\text{S}_6\text{B}_{12}\text{O}_6$  (**7**) Вычислено, %: С 19.93; Н 6.69; Cd 15.55; В 17.9; найдено, %: С 19.89; Н 6.62; Cd 15.49; В 17.2. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2491, 2477, 2459, 2441;  $\delta(\text{BBH})$  1007;  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1010.

## 2.5. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и азаетероциклическими лигандами L (L = Віру, ВРА, Phen)

**Методика 1.** Первоначально смешивали растворы, содержащие  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  (3 ммоль, 0.89 г при  $M = Zn(II)$ ,  $n = 6$ ; 0.92 г при  $M = Cd(II)$ ,  $n = 4$ ) в 10 мл  $CH_3CN$  или 5 мл DMF и  $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$  (3 ммоль, 0.97 г) в том же объеме соответствующего растворителя. К полученному раствору добавляли раствор соответствующего лиганда L (L = Віру, ВРА, Phen) в 10 мл  $CH_3CN$  или 5 мл DMF. Процесс образования комплексных соединений протекал при изотермическом упаривании на воздухе от 24 часов до недели и сопровождался изменением окраски раствора и образованием кристаллического окрашенного осадка, который отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе.

**Методика 2.** Раствор соответствующего органического лиганда L (L = Віру, ВРА, Phen) в 10 мл  $CH_3CN$  добавляли к предварительно полученному раствору, содержащему  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  (3 ммоль, 0.89 г при  $M = Zn(II)$ ,  $n = 6$ ; 0.92 г при  $M = Cd(II)$ ,  $n = 4$ ) и  $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$  (3 ммоль, 1.15 г) в 10 мл  $CH_3CN$  каждый. В результате изотермического упаривания на воздухе от 2-х до 48 часов происходило образование кристаллического осадка, который отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе.

**Методика 3.** Раствор органического лиганда L (L = Віру, ВРА, Phen) в 10 мл  $CH_3CN$  добавляли к раствору  $[M(DMF)_6][B_nH_n]$  (3 ммоль) ( $M = Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ;  $n = 10$ , 12) в том же объеме растворителя. В результате изотермического упаривания реакционного раствора на воздухе в течение 5–48 часов происходило образование кристаллического осадка, который отфильтровывали и высушивали на воздухе.

**Методика 4.** Твердую смесь из  $[M(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  (1 ммоль, 0.62 г при  $M = Zn(II)$ , 0.67 г при  $M = Cd(II)$ ) и органических лигандов L (3 ммоль, 0.47 г при L = Віру, 0.51 г при L = ВРА, 0.54 г при L = Phen) помещали в размольный стакан с размольными шарами и перемалывали в вибрационной мельнице при частоте 7Hz в течение часа. По окончании эксперимента реакционная смесь представляла собой гетерогенную фракцию, состоящую из окрашенного осадка и жидкой фазы,

которую отфильтровывали. Полноту прохождения реакции контролировали с помощью ИК спектроскопии и РФА.

### **[Zn(Bipy)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (8)**

Комплекс **8** получен по *методике 1* при соотношении Zn : Bipy, равным 1 : 3, в CH<sub>3</sub>CN, по *методике 3* при соотношении металл : лиганд 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 и по *методике 4*. Выход по бору 58% по *методике 1* и 63% по *методике 3*.

Монокристаллы комплекса **8** ярко-желтого цвета, пригодные для РСА, получены непосредственно из реакционного раствора при проведении реакции согласно *методике 1* в результате изотермического упаривания на воздухе в течение 24 часов (CCDC 2031963).

ZnC<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>B<sub>10</sub> (**8**): Вычислено, %: С 55.25; Н 5.25; N 12.89; Zn 10.03; В 14.9; найдено, %: С 55.19; Н 5.47; N 12.81; Zn 9.98; В 14.3. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{CH})_{\text{Bipy}}$  3057;  $\nu(\text{BH})$  2480, 2436;  $\delta(\text{BBH})$  1018;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1600–628;  $\pi(\text{CH})$  772.

### **[Zn(Bipy)<sub>2</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (9)**

Кристаллический осадок комплекса **9** светло-желтого цвета получен по *методике 1* при соотношении Zn : Bipy, равным 1 : 2, при проведении реакции комплексообразования в CH<sub>3</sub>CN. Выход по бору 68%.

ZnC<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (**9**): Вычислено, %: С 48.44; Н 5.28; N 11.30; Zn 13.18; В 21.8; найдено, %: С 48.38; Н 5.22; N 11.25; Zn 13.06; В 21.2. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{CH})_{\text{Bipy}}$  3065;  $\nu(\text{BH})$  2527, 2499, 2467, 2457, 2446, 2438;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2351;  $\delta(\text{BBH})$  1022;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1600–630;  $\pi(\text{CH})$  764.

### **[Cd(Bipy)<sub>2</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (10)**

Комплекс **10** получен по *методике 1* при соотношении Cd : Bipy, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, при проведении реакции комплексообразования в CH<sub>3</sub>CN или DMF. Выход по бору 73%

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **10** · DMF светло-желтого цвета (CCDC 2031964) получены непосредственно из реакционного раствора при проведении реакции согласно *методике 1* в DMF в результате изотермического упаривания на воздухе в течение недели.

$\text{CdC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{B}_{10}$  (**10**): Вычислено, %: С 44.24; Н 4.83; N 10.32; Cd 20.70; В 19.9; найдено, %: С 44.18; Н 4.82; N 10.25; Cd 20.62; В 19.2. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Bipy}}$  3065;  $\nu(\text{BH})$  2503, 2491, 2452, 2439, 2409;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2331, 2331;  $\delta(\text{BBH})$  1016;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1600–630;  $\pi(\text{CH})$  774.

### $[\text{Cd}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**11**)

Комплекс **11** получен по методике 4. Выход 80%.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{B}_{10}$  (**11**): Вычислено, %: С 51.54; Н 4.90; N 12.02; Cd 16.08; В 15.5; найдено, %: С 51.48; Н 4.79; N 11.89; Cd 15.9; В 15.4. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Bipy}}$  3061;  $\nu(\text{BH})$  2479, 2444;  $\delta(\text{BBH})$  1019;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1600–629;  $\pi(\text{CH})$  773.

### $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**12** · $4\text{CH}_3\text{CN}$ ), $[\text{Cd}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (**13**)

Комплексы **12** ·  $4\text{CH}_3\text{CN}$  и **13** получены по методике 2 и по методике 3 при соотношениях металл : лиганд, равных 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 для обеих методик. Выход по бору 65% по методике 2 и 71% по методике 3.

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **12** ·  $4\text{CH}_3\text{CN}$  (CCDC 2075395) получены непосредственно из реакционного раствора при проведении реакции согласно методике 2 в результате изотермического упаривания на воздухе в течение 24 часов.

$\text{ZnC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{B}_{12}$  (**12**): Вычислено, %: С 53.32; Н 5.37; N 12.44; Zn 9.68; В 19.2; найдено, %: С 53.28; Н 5.31; N 12.38; Zn 9.62; В 18.8. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Bipy}}$  3076;  $\nu(\text{BH})$  2471, 2433;  $\delta(\text{BBH})$  1058;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1632, 1602, 1595, 1575, 1560;  $\pi(\text{CH})$  773.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{B}_{12}$  (**13**): Вычислено, %: С 49.85; Н 5.02; N 11.63; Cd 15.55; В 17.9; найдено, %: С 49.81; Н 4.96; N 11.57; Cd 15.51; В 17.2. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Bipy}}$  3075;  $\nu(\text{BH})$  2472;  $\delta(\text{BBH})$  1057;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1601, 1593, 1576, 1567;  $\pi(\text{CH})$  762.

### $[\text{Zn}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**14**) и $[\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**15**)

При проведении реакции комплексообразования по методике 1 с использованием в качестве растворителя DMF, в качестве первой фракции образуется ярко-желтый кристаллический осадок комплекса **14**, который отфильтровывали и высушивали на воздухе (выход по цинку составил 55%).

Спустя 40 минут при дальнейшем изотермическом упаривании на воздухе отфильтрованного маточного раствора произошло образование бледно-желтого осадка комплекса **15** (выход по цинку составил 15%). Полученный осадок снова отфильтровывали. Спустя 48 часов в результате изотермического упаривания на воздухе, образовался кристаллический осадок белого цвета, соответствующий комплексу  $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  (выход по цинку(II) составил 25%).

Комплекс **14** также получен по *методике 4*. Выход 76%.

Комплекс **15** получен в качестве целевого продукта при проведении реакции комплексообразования по *методике 1* в  $CH_3CN$  и по *методике 3* при соотношении металл : лиганд, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 для обеих методик. Выход по бору 61% по *методике 1* и 68% по *методике 3*.

$ZnC_{36}H_{34}N_6B_{10}$  (**14**): Вычислено, %: C 59.71; H 4.73; N 11.60; Zn 9.03; B 14.9; найдено, %: C 59.65; H 4.69; N 11.55; Zn 8.98; B 14.3. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CH)_{Phen}$  3057;  $\nu(BH)$  2520, 2489, 2473, 2432, 2420;  $\delta(BBH)$  1008;  $\nu_{heterocycl}$  1625–644;  $\pi(CH)$  849, 723.

$ZnC_{24}H_{26}N_4B_{10}$  (**15**): Вычислено, %: C 52.99; H 4.82; N 10.30; Zn 12.02; B 19.8; найдено, %: C 52.91; H 4.77; N 10.25; Zn 11.96; B 19.2. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CH)_{Phen}$  3063;  $\nu(BH)$  2519, 2499, 2473, 2452, 2441;  $\nu(BH)_{MNB}$  2370;  $\delta(BBH)$  999;  $\nu_{heterocycl}$  1625–644;  $\pi(CH)$  852, 726.

#### **$[Cd(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$ (16) and $[Cd(Phen)(NO_3)_2]_n$ (17)**

При проведении реакции комплексообразования по *методике 1* при соотношении Cd : Phen, равным 1 : 3, в  $CH_3CN$  в качестве первой фракции образуется мелкодисперсный кристаллический осадок комплекса **16** (Выход 58%). Полученный реакционный раствор центрифугировали в течение 20 минут при 2000 об/мин. Оставшийся после центрифугирования маточный раствор изотермически упаривали на воздухе в течение 1 недели. В результате произошло образование белых монокристаллов полимера **17**, которые промывали раствором  $CH_3CN$ , отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход соединения **17** составил 36%.



Для соединения **17** выполнено рентгеноструктурное исследование (CCDC 2031965).

Комплекс **16** получен в качестве целевого продукта при проведении реакции комплексообразования по методике 1 в CH<sub>3</sub>CN при соотношении Cd : Phen, равным 1 : 1 и 1 : 2. Выход по бору 67%

CdC<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (**16**): Вычислено, %: C 48.77; H 4.43; N 9.48; Cd 19.02; B 18.3; найдено, %: C 48.69; H 4.34; N 9.41; Cd 18.94; B 17.9. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$  3058;  $\nu(\text{BH})$  2527, 2490, 2455;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2352;  $\delta(\text{BBH})$  1001;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1623–642;  $\pi(\text{CH})$  849, 725.

CdC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (**17**): Вычислено, %: C 34.59; H 1.94; N 13.45; Cd 26.98; найдено, %: C 34.49; H 1.84; N 13.48; Cd 26.91. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1624–640;  $\nu_{\text{as}}(\text{N=O})$  1466;  $\nu_{\text{s}}(\text{N=O})$  1277;  $\pi(\text{CH})$  852, 726.

#### [Cd(Phen)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (**18**)

Кристаллический осадок комплекса **18** ярко-желтого цвета получен при проведении реакции комплексообразования в DMF по методике 1 при соотношении Cd : Phen, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, и по методике 4. Выход по бору 47% по методике 1 и 82% по методике 4.

CdC<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>B<sub>10</sub> (**18**): Вычислено, %: C 56.07; H 4.44; N 10.90; Cd 14.58; B 14.0; найдено, %: C 55.93; H 4.34; N 10.78; Cd 14.51; B 13.7. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$  3059;  $\nu(\text{BH})$  2527, 2489, 2456;  $\delta(\text{BBH})$  1002;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1622–644;  $\pi(\text{CH})$  849, 726.

#### [Zn(Phen)<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] · 3CH<sub>3</sub>CN (**19** · 3CH<sub>3</sub>CN)

Монокристаллы комплекса **19** · 3CH<sub>3</sub>CN бледно-желтого цвета, пригодные для РСА (CCDC 2075396), получены по методике 2 при соотношении Zn : Phen, равным 1 : 3. Выход по бору 75%.

Комплекс **19** также получен по методике 3 при соотношении металл : лиганд, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. Выход 68%.

ZnC<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>B<sub>12</sub> (**19**): Вычислено, %: C 57.82; H 4.85; N 11.24; Zn 8.74; B 17.3; найдено, %: C 57.76; H 4.79; N 11.17; Zn 8.67; B 16.8. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):

$\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$  3058;  $\nu(\text{BH})$  2466;  $\delta(\text{BBH})$  1057;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1625, 1580, 1518;  $\pi(\text{CH})$  846, 724.

**$[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]_2[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$  (20)  $\cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$**

Комплекс **20** получен по *методике 2* при соотношении Zn : Phen, равным 1 : 2. Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **20**  $\cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$  светло-коричневого цвета получены непосредственно из реакционного раствора (CCDC 2075397). Выход по Phen 58%.

$\text{Zn}_3\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{N}_{16}\text{O}_6\text{B}_{24}$  (**20**): Вычислено, %: С 54.09; Н 4.32; N 12.01; Zn 10.52; В 13.9; найдено, %: С 53.96; Н 4.28; N 11.95; Zn 10.47; В 13.3. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$  3056;  $\nu(\text{BH})$  2471;  $\delta(\text{BBH})$  1058;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1625, 1604, 1583, 1494, 1429;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$  1440;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$  1305;  $\pi(\text{CH})$  867, 726.

**$[\text{Cd}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (21)**

Кристаллический осадок комплекса **21** бледно-желтого цвета получен по *методике 2* при соотношении Cd : Phen, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход по бору 68%.

$\text{CdC}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{B}_{12}$  (**21**): Вычислено, %: С 54.40; Н 4.56; N 10.57; Cd 14.14; В 16.3; найдено, %: С 54.28; Н 4.49; N 10.52; Cd 14.09; В 15.8. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$  3062;  $\nu(\text{BH})$  2483;  $\delta(\text{BBH})$  1058;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1622, 1593, 1577, 1515, 1497;  $\pi(\text{CH})$  863, 723.

**$[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$  (22)**

Кристаллический осадок комплекса **22** бледно-желтого цвета получен по *методике 3* при соотношении Cd : Phen, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход 62%.

$\text{CdC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{B}_{12}$  (**22**): Вычислено, %: С 46.90; Н 4.59; N 9.12; Cd 18.29; В 21.1; найдено, %: С 46.83; Н 4.52; N 9.06; Cd 18.19; В 20.7. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH})_{\text{Phen}}$  3062;  $\nu(\text{BH})$  2490,  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2359;  $\delta(\text{BBH})$  1051;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1650, 1624, 1593, 1580, 1518;  $\pi(\text{CH})$  852, 726.

**$[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (23  $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ) и  $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (24  $\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ )**

При проведении реакции комплексообразования по *методике 1* в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при соотношении  $\text{Zn} : \text{BPA}$ , равным  $1 : 1$ ,  $1 : 2$  и  $1 : 3$ , в качестве первой фракции были получены монокристаллы комплекса **23** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  белого цвета, пригодные для РСА (*CCDC 2075398*), которые отфильтровывали и высушивали на воздухе (Выход по  $\text{BPA}$  57%). Дальнейшее изотермическое упаривание отфильтрованного маточного раствора привело к образованию монокристаллов комплекса **24** ·  $2\text{CH}_3\text{CN}$  светло-коричневого цвета, пригодных для РСА (*CCDC 2031966*). Выход по  $\text{BPA}$  31%.

$\text{ZnC}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6$  (**23**): Вычислено, %: С 45.17; Н 3.41; N 21.07; Zn 12.30; найдено, %: С 45.06; Н 3.32; N 20.97; Zn 12.26. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3317, 3252, 3214, 3141;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3073;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1644, 1583, 1532;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$  1470;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$  1376;  $\nu_{\text{cb}}(\text{N}=\text{O})$  1300;  $\pi(\text{CH})$  774.

$\text{Zn}_2\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{B}_{10}$  (**24**): Вычислено, %: С 45.42; Н 4.38; N 18.54; Zn 12.36; В 9.0; найдено, %: С 45.33; Н 4.30; N 18.45; Zn 12.29; В 8.4. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3308, 3251, 3211, 3149;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3031;  $\nu(\text{BH})$  2511, 2451;  $\delta(\text{BBH})$  1016;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1637–665;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$  1456;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$  1286;  $\pi(\text{CH})$  771.

#### [Zn(BPA)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]] (**25**)

Монокристаллы комплекса **25** белого цвета, пригодные для РСА, получены по *методике 3* при соотношении  $\text{Zn} : \text{BPA}$ , равным  $1 : 2$  (*CCDC 2031967*). Выход 81%.

$\text{ZnC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{B}_{10}$  (**25**): Вычислено, %: С 45.67; Н 5.37; N 15.98; Zn 12.43; В 20.6; найдено, %: С 45.61; Н 5.32; N 15.90; Zn 12.36; В 20.1. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3322, 3254, 3216, 3147;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3070;  $\nu(\text{BH})$  2535, 2461, 2413;  $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$  2361;  $\delta(\text{BBH})$  1008;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1633–606;  $\pi(\text{CH})$  768.

#### [Cd(BPA)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]] (**26**)

Кристаллический осадок комплекса **26** светло-желтого цвета образуется по *методике 1* при соотношении металл : лиганд, равным  $1 : 1$ ,  $1 : 2$  или  $1 : 3$ , при проведении реакции комплексообразования в  $\text{CH}_3\text{CN}$  или DMF. Выход по бору 72%.

$\text{CdC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{B}_{10}$  (**26**): Вычислено, %: С 41.92; Н 4.93; N 14.67; Cd 19.62; В 18.9; найдено, %: С 41.83; Н 4.85; N 14.61; Cd 19.56; В 18.3. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3343, 3248, 3190, 3138, 3084;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3039;  $\nu(\text{BH})$  2547, 2498, 2476, 2429;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2318;  $\delta(\text{BBH})$  1010;  $\nu_{\text{heterocycl}}$  1644–638;  $\pi(\text{CH})$  771.

### **[Cd(BPA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> (27)**

Комплекс **27** получен по *методике 2* при соотношении Cd : BPA, равным 1 : 1, 1 : 2 или 1 : 3. Выход 64%.

CdC<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (**27**): Вычислено, %: C 41.50; H 3.13; N 19.36; Cd 19.42; найдено, %: C 41.4; H 3.06; N 19.31; Cd 19.38. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3305, 3232, 3201, 3134;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3087, 3029;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1627, 1579, 1527;  $\nu(\text{N=O})$  1460–1300;  $\pi(\text{CH})$  774.

### **[M(BPA)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (M = Zn(II) (28), Cd(II) (29))**

Комплексы **28** и **29** получены по *методике 4*. Выход 79% для комплекса **28** и 83% для комплекса **29**.

ZnC<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>B<sub>10</sub> (**28**): Вычислено, %: C 46.46; H 6.30; N 16.67; Zn 9.73; B 16.1; найдено, %: C 46.41; H 6.25; N 16.63; Zn 9.69; B 15.8. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3314, 3250, 3209;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3065;  $\nu(\text{BH})$  2462;  $\delta(\text{BBH})$  1012;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1634, 1586, 1527, 1474;  $\pi(\text{CH})$  774.

CdC<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>B<sub>10</sub> (**29**): Вычислено, %: C 43.42; H 5.89; N 15.58; Cd 15.63; B 15.0; найдено, %: C 43.37; H 5.81; N 15.53; Cd 15.59; B 14.5. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3316, 3248, 3204;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3061;  $\nu(\text{BH})$  2459;  $\delta(\text{BBH})$  1008;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1631, 1583, 1521, 1471;  $\pi(\text{CH})$  769.

### **[Zn(BPA)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>][B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (30)**

Осадок комплекса **30** бежевого цвета получен по *методике 3* при соотношении Zn : BPA, равным 1 : 2. Выход 82%.

ZnC<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>B<sub>12</sub> (**30**): Вычислено, %: C 44.88; H 6.37; N 16.10; Zn 9.40; B 18.6; найдено, %: C 44.81; H 6.32; N 16.03; Zn 9.34; B 18.2. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})_{\text{BPA}}$  3335, 3256, 3217, 3180, 3149;  $\nu(\text{CH})_{\text{BPA}}$  3026;  $\nu(\text{BH})$  2472;  $\delta(\text{BBH})$  1062;  $\nu(\text{C=O})$  1668;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1632, 1615, 1593, 1582, 1567, 1531;  $\pi(\text{CH})$  762.

**[Cd(BPA)<sub>2</sub>[ $\mu$ -B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]]<sub>2</sub> (31) и [Cd(BPA)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>][B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] · 2CH<sub>3</sub>CN (32 · 2CH<sub>3</sub>CN)**

При проведении реакции комплексообразования по методике 3 при соотношении Cd : ВРА, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, в качестве первой фракции наблюдали образование монокристаллов комплекса **31** белого цвета, пригодных для РСА (CCDC 2075399). Полученный осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 55%.

При дальнейшем изотермическом упаривании отфильтрованного маточного раствора снова наблюдалось образование белого кристаллического осадка, который спустя 48 часов изменил цвет на бледно-желтый. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов бледно-желтого цвета показало, что они соответствуют комплексу **32** · 2CH<sub>3</sub>CN (CCDC 2075400). Выход 39%.

Cd<sub>2</sub>C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>N<sub>12</sub>B<sub>24</sub> (**31**): Вычислено, %: С 40.26; Н 5.07; N 14.09; Cd 18.84; В 21.7; найдено, %: С 40.21; Н 4.98; N 14.01; Cd 18.79; В 21.3. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})_{\text{ВРА}}$  3346, 3250, 3217, 3151;  $\nu(\text{CH})_{\text{ВРА}}$  3037, 3037;  $\nu(\text{BH})$  2492, 2464;  $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$  2369;  $\delta(\text{ВВН})$  1060;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1634, 1582, 1529;  $\pi(\text{CH})$  775.

CdC<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>7</sub>B<sub>12</sub> (**32**): Вычислено, %: С 41.44; Н 5.22; N 15.38; Cd 17.63; В 20.3; найдено, %: С 41.38; Н 5.17; N 15.31; Cd 17.58; В 19.7. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})_{\text{ВРА}}$  3322, 3241, 3209, 3141;  $\nu(\text{CH})_{\text{ВРА}}$  3061;  $\nu(\text{BH})$  2473;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2252;  $\delta(\text{ВВН})$  1061;  $\nu(\text{CN}, \text{CC})_{\text{heterocycl}}$  1653, 1628, 1581, 1527;  $\pi(\text{CH})$  778.

## 2.6. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с лигандами L<sup>1</sup> или L<sup>2</sup> в присутствии конкурентоспособных неорганических анионов СГ, (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (n = 10, 12)

**Методика 5.** Хлорид соответствующего металла MCl<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (3 ммоль, 0.41 г при M = Zn(II), n = 0; 0.66 г при M = Cd(II), n = 2) растворяли в DMF (5 мл) при нагревании до ~70°C и перемешивании на магнитной мешалке. К полученному раствору добавляли раствор лиганда L<sup>1</sup> или L<sup>2</sup> (6 ммоль, 1.41 г (L<sup>1</sup>) и 1.68 г (L<sup>2</sup>)) в CH<sub>3</sub>CN (10 мл). В результате изотермического упаривания на воздухе происходило образование окрашенного осадка, который отфильтровывали и высушивали на воздухе.

**Методика 6.** Раствор лиганда  $L^1$  или  $L^2$  (6 ммоль, 1.41 г ( $L^1$ ) и 1.68 г ( $L^2$ )) в 10 мл  $CH_3CN$  ( $L^1$  растворяли в ацетонитриле при нагревании до  $\sim 40^\circ C$  и перемешивании) добавляли к раствору соответствующего нитрата  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  (3 ммоль, 0.89 г при  $M = Zn(II)$ ,  $n = 6$ ; 0.92 г при  $M = Cd(II)$ ,  $n = 4$ ). Процесс комплексообразования протекал при изотермическом упаривании на воздухе от 24 до 48 часов и сопровождался изменением окраски раствора и образованием кристаллического окрашенного осадка, который отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе.

**Методика 7.** Первоначально смешивали растворы, содержащие  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  (1 ммоль, 0.30 г при  $M = Zn(II)$ ,  $n = 6$ ; 0.31 г при  $M = Cd(II)$ ,  $n = 4$ ) в 10 мл  $CH_3CN$  и  $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$  (1 ммоль, 0.32 г) в том же объеме ацетонитрила. К полученному раствору добавляли раствор соответствующего лиганда  $L^1$  или  $L^2$  в 10 мл  $CH_3CN$ . Процесс образования комплексных соединений протекал при изотермическом упаривании на воздухе от 24 до 48 часов сопровождался изменением окраски раствора и образованием кристаллического окрашенного осадка, который отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе.

**Методика 8.** Раствор органического лиганда  $L^1$  или  $L^2$  в 10 мл  $CH_3CN$  добавляли к раствору  $[M(DMF)_6][B_nH_n]$  (1 ммоль) ( $M = Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ;  $n = 10, 12$ ) в том же объеме ацетонитрила. В результате изотермического упаривания реакционного раствора на воздухе в течение 24–48 часов происходило образование окрашенного кристаллического осадка, который отфильтровывали и высушивали на воздухе.

$[M(L^1)_2Cl_2]$  ( $M = Zn(II)$  (33),  $Cd(II)$  (34)),  $[M(L^2)_2Cl_2]$  ( $M = Zn(II)$  (35),  $Cd(II)$  (36))

Комплексы **33–36** получены по методике 5. Выход полученных соединений составил 49%, 53%, 54% и 56% для комплексов **33–36** соответственно.

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **35** темно-красного цвета (CCDC 1994953) получены непосредственно из реакционного раствора в результате изотермического упаривания на воздухе в течение 24 часов.

$\text{ZnC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_2$  (**33**): Вычислено, %: C 59.37; H 4.32; N 13.85; Zn 10.78; найдено, %: C 59.32; H 4.28; N 13.79; Zn 10.70. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}}$  1631;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1575;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  768, 747, 697.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_2$  (**34**): Вычислено, %: C 55.11; H 4.01; N 12.85; Cd 17.19; найдено, %: C 55.06; H 3.95; N 12.78; Cd 17.09. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}}$  1630;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1589;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  769, 741, 696.

$\text{ZnC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$  (**35**): Вычислено, %: C 55.15; H 4.63; N 16.08; Zn 9.38; найдено, %: C 55.09; H 4.58; N 15.99; Zn 9.32. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1595, 1575;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  749, 736, 713.

$\text{CdC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$  (**36**): Вычислено, %: C 51.66; H 4.34; N 15.06; Cd 15.11; найдено, %: C 51.61; H 4.28; N 15.02; Cd 15.06. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1601, 1576;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  748, 734, 711.

$[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_2]$  (**37**),  $[\text{M}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$  (**38**),  $\text{Cd}(\text{II})$  (**39**))

Комплексы **37–39** получены по методике б. Выход составил 75%, 79% и 86% для соединений **37–39** соответственно.

Комплекс **39** получен при проведении реакции комплексообразования по методике 7. Выход 81%.

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **37** желтого цвета (CCDC 1998166), монокристаллы комплексов **38** (CCDC 1994954) и **39** темно-красного цвета (CCDC 1994952) получены при проведении реакции согласно методике б непосредственно из реакционных растворов.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_6$  (**37**): Вычислено, %: C 50.97; H 3.71; N 15.85; Cd 15.90; найдено, %: C 50.92; H 3.68; N 15.80; Cd 15.87. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}}$  1621;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1587;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1454$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1346$ ;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  768, 760, 701.

$\text{ZnC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_8$  (**38**): Вычислено, %: C 51.24; H 4.30; N 18.67; Zn 8.72; найдено, %: C 51.19; H 4.25; N 18.61; Zn 8.68. **ИК** (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1594, 1573;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1461$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1305$ ;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  748, 737, 712.

$\text{CdC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_8$  (**39**): Вычислено, %: C 48.22; H 4.05; N 17.57; Cd 14.10; найдено, %: C 48.18; H 4.01; N 17.52; Cd 14.04. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz.}}$  1594, 1572;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1462$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1280$ ;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  748, 733, 711.

#### $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**40**)

Комплекс **40** получен по методике 6 и по методике 7 при соотношении Zn : L, равным 1 : 1, 1 : 2. Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **40** желтого цвета получены непосредственно из реакционного раствора при проведении реакции комплексообразования по методике 6 (CCDC 1998168). Выход 72% по методике 6 и 54% по методике 7.

$\text{ZnC}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$  (**40**): Вычислено, %: C 40.70; H 3.42; N 15.82; Zn 14.77; найдено, %: C 40.62; H 3.39; N 15.78; Zn 14.73. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH}) \sim 3340$ ;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}}$  1621;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1587;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1460$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1345$ ;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  770, 759, 700.

#### $[\text{ZnL}^2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**41**)

Монокристаллы комплекса **41** светло-коричневого цвета, пригодные для РСА, получены из реакционного раствора при проведении реакции комплексообразования по методике 7 при соотношении Zn : L, равным 1 : 1 и 1 : 2 (CCDC 1988610). Выход 64%.

$\text{ZnC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_8$  (**41**): Вычислено, %: C 12.01; H 3.72; N 17.23; Zn 13.41; найдено, %: C 11.95; H, 3.68; N, 17.19; Zn, 13.36. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH}) \sim 3336$ ;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1597, 1572;  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1464$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O}) \sim 1367$ ;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  766, 754, 735, 712.

#### 1-2 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ (**42** · 1.5 $\text{CH}_3\text{CN}$ ) и 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**43**)

Комплексы **42** · 1.5 $\text{CH}_3\text{CN}$  (желтые пластинки) и **43** (желтые бруски) получены по методике 7 при соотношении Cd : L, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Для проведения физико-химических исследований, в том числе РСА (CCDC 1997092 (**42** · 1.5  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1998167 (**43**)), кристаллы разделяли механически. Выход соединений **42** + **43** по бору 79%.



Комплекс **43** образуется в качестве целевого продукта при проведении реакции комплексообразования по методике 8 при соотношении Cd : L, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход 68%.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{B}_{10}$  (**42**): Вычислено, %: C 51.39; H 5.17; N 11.99; Cd 16.03; B 15.4; найдено, %: C 51.35; H 5.11; N 11.94; Cd 15.98; B 15.1. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})$  3063;  $\nu(\text{BH})$  2490, 2457, 2415;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2293;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2247;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}}$  1609;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1588;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  766, 744, 696.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{B}_{10}$  (**43**): Вычислено, %: C 51.39; H 5.17; N 11.99; Cd 16.03; B 15.4; найдено, %: C 51.36; H 5.14; N 11.92; Cd 15.95; B 14.9. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2491, 2457, 2413;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2292;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}}$  1609;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1587;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  766, 744, 696.

$[\text{M}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  (M = Zn(II) (**44**), Cd(II) (**45** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$ ))

Комплексы **44** и **45** получены по методике 8 при соотношении M : L, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход 72% и 78% для комплексов **44** и **45** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  соответственно.

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **45** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  темно-красного цвета получены непосредственно из реакционного раствора в результате изотермического упаривания на воздухе в течение 48 часов (CCDC 1994952).

$\text{ZnC}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{O}_2\text{B}_{10}$  (**44**): Вычислено, %: C 52.00; H 5.78; N 16.05; Zn 8.33; B 13.8; найдено, %: C 51.95; H 5.71; N 16.01; Zn 8.28; B 13.3. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2512, 2480;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2386;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2249;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1598, 1573;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  767, 756, 713.

$\text{CdC}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{O}_2\text{B}_{10}$  (**45**): Вычислено, %: C 49.06; H 5.45; N 15.15; Cd 13.51; B 13.0; найдено, %: C 49.01; H 5.39; N 15.11; Cd 13.48; B 12.7. ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2556, 2502, 2474; 2458;  $\nu(\text{BH})_{\text{MHB}}$  2383;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2269;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$  1601, 1574;  $\nu_{\text{Ph ring}}$  1600–600;  $\pi(\text{CH})$  757, 734, 700.

$[\text{Zn}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**46** ·  $2\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (**47**)

Комплексы **46** ·  $2\text{CH}_3\text{CN}$  и **47** получены по методике 8 при соотношении Zn : L, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход 70% для комплекса **46** ·  $2\text{CH}_3\text{CN}$  и 48% для комплекса **47**.

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **46** · 2CH<sub>3</sub>CN желтого цвета получены в результате изотермического упаривания на воздухе в течение 48 часов (CCDC 2075401).

ZnC<sub>45</sub>H<sub>51</sub>N<sub>9</sub>B<sub>12</sub> (**46**): Вычислено, %: С 59.19; Н 5.63; N 13.81; Zn 7.16; В 14.2; найдено, %: С 59.13; Н 5.57; N 13.77; Zn 7.05; В 13.7. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (ВН) 2471, 2452;  $\nu$ (C=N)<sub>linker</sub> 1606;  $\nu$ (C=N)<sub>imidaz</sub> 1585;  $\nu$ <sub>Ph ring</sub> 1600–666;  $\delta$ (ВВН) 1056;  $\pi$ (СН) 771, 751, 698.

ZnC<sub>48</sub>H<sub>63</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>B<sub>12</sub> (**47**): Вычислено, %: С 57.13; Н 6.29; N 12.49; Zn 6.48; В 12.9; найдено, %: С 57.06; Н, 6.22; N, 12.41; Zn, 6.43; В, 12.5. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (ВН) 2484;  $\delta$ (ВВН) 1020;  $\nu$ (CN, CC)<sub>imidaz</sub> 1598, 1576, 1502;  $\nu$ <sub>Ph ring</sub> 1600–666,  $\pi$ (СН) 749, 716.

#### [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]] · 2CH<sub>3</sub>CN (**48** · 2CH<sub>3</sub>CN)

Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **48** · 2CH<sub>3</sub>CN желтого цвета получены по методике 8 (CCDC 2075402) при соотношении Cd : L, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход 72%.

CdC<sub>30</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>B<sub>12</sub> (**48**): Вычислено, %: С 49.71; Н 5.28; N 11.59; Cd 15.51; В 17.9; найдено, %: С 49.67; Н 5.22; N 11.54; Cd 15.47; В 17.2. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (ВН) 2499;  $\nu$ (ВН)<sub>МНВ</sub> 2391;  $\nu$ (C=N)<sub>linker</sub> 1625, 1609;  $\nu$ (C=N)<sub>imidaz</sub> 1587;  $\nu$ <sub>Ph ring</sub> 1600–666;  $\delta$ (ВВН) 1054;  $\pi$ (СН) 772, 752, 709.

#### [Cd(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]] · CH<sub>3</sub>CN (**49** · CH<sub>3</sub>CN)

Монокристаллы комплекса **49** · CH<sub>3</sub>CN ярко-красного цвета, пригодные для РСА, получены по методике 8 (CCDC 2075403) при соотношении Cd : L, равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Выход 69%.

CdC<sub>34</sub>H<sub>47</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>B<sub>12</sub> (**49**): Вычислено, %: С 47.71; Н 5.53; N 14.73; Cd 13.13; В 15.2; найдено, %: С 47.65; Н 5.48; N 14.69; Cd 13.06; В 14.7. ИК (ваз. масло,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (ВН) 2489, 2463;  $\nu$ (ВН)<sub>МНВ</sub> 2393;  $\nu$ (C≡N) 2319;  $\nu$ (C=N)<sub>imidaz</sub> 1597, 1573;  $\delta$ (ВВН) 1013;  $\nu$ <sub>Ph ring</sub> 1600–666;  $\pi$ (СН) 744, 732, 710.

### Глава 3. Обсуждение результатов

В ходе исследования получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридил (Bipy), 2,2'-бипиридиламин (BPA), 1,10-фенантролин (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленианилин ( $L^1$ ) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол ( $L^2$ ). Установлено влияние природы металла-комплексообразователя, конкурирующего лиганда и физико-химических параметров реакций на состав и строение образующихся комплексов. Получены и структурно охарактеризованы первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) с координацией многоцентровыми связями (MNB) или M-H(B).

На основании полученных результатов разработаны эффективные методики синтеза комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) и азагетероциклическими лигандами L ( $L = BPA, Bipy, Phen$ ), которые могут выступать в качестве модельных систем для получения комплексов с заданными функциональными свойствами, представляющими практический интерес.

Проведены обобщения по особенностям строения синтезированных соединений. Для ряда комплексов цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами-основаниями Шиффа L ( $L = L^1, L^2$ ) с линкерными группами C=N и N=N соответственно, и неорганическими анионами  $(NO_3)^-$ ,  $Cl^-$ ,  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  исследованы люминесцентные свойства. На основании полученных результатов обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на величины одного и двух порядков в исследуемых комплексах, которые потенциально могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов на основе металлов  $d^{10}$  и производных бензимидазола, обладающих высокой яркостью люминесценции.

### 3.1. Синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и органическими растворителями DMF и DMSO

Проведение реакций комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора в отсутствии конкурентоспособных органических лигандов приводит к образованию комплексов состава  $[M(\text{solv})_6][B_nH_n]$ , где ( $M = \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ ;  $\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ;  $n = 10, 12$ ). Данные соединения при растворении в воде или ацетонитриле, образуют соответствующие комплексные катионы  $[M(\text{solv})_6]^{2+}$  ( $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$ ), что позволяет предположить, что молекулы DMF или DMSO являются хорошо уходящими группами и способны участвовать в процессах замещения лигандов. Следовательно, данные соединения можно использовать в качестве прекурсоров для синтеза координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  и N-донорными гетероциклическими лигандами, как в растворе, так и в твердофазном синтезе.

Комплексы  $[M(\text{solv})_6][B_{10}H_{10}]$  (1–4) получены по гетерогенной реакции декагидро-κлозо-декабората триэтиламмония с нитратами цинка(II) и кадмия(II) в DMF или DMSO (схема 1).

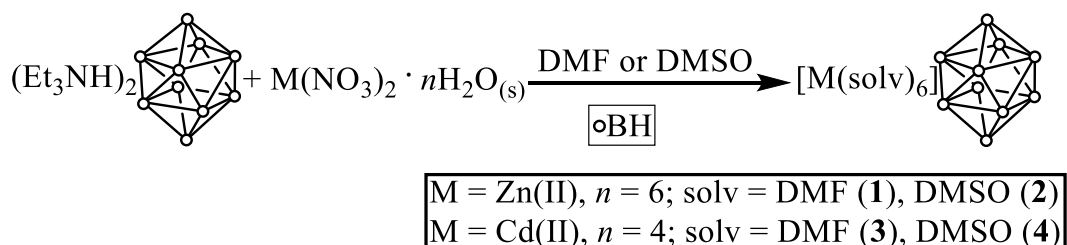


Схема 1. Синтез соединений 1–4.

Проведение аналогичной реакции комплексообразования нитратов металлов с додекагидро-κлозо-додекаборатом тетрабутиламмония в DMF привело к образованию исходной соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[B_{12}H_{12}]$ . Данный факт, вероятно, обусловлен более высокой растворимостью комплексов  $[M(\text{DMF})_6][B_{12}H_{12}]$  по сравнению с исходными додекагидро-κлозо-додекаборатами. Учитывая данный факт, диметилформамидные комплексы цинка(II) и кадмия(II) с додекагидро-κлозо-додекаборатным анионом получены в результате обмена лигандов при

перекристаллизации предварительно синтезированных гексааквакомплексов  $[M(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$  ( $M = Zn(II), Cd(II)$ ) в DMF (схема 2).

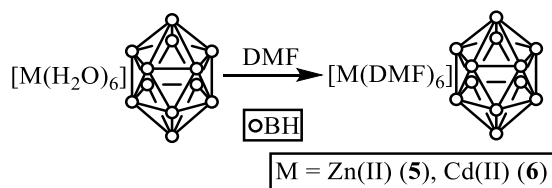


Схема 2. Синтез соединений **5** и **6**.

Комплекс **7** получен в результате гомогенной реакции при взаимодействии додекагидро-*клозо*-додекабората тетрабутиламмония с нитратом кадмия(II) в DMSO (схема 3).

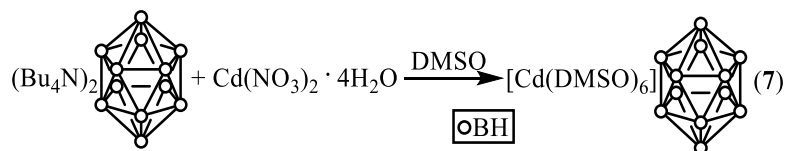


Схема 3. Синтез комплекса **7**.

Все полученные соединения идентифицированы различными физико-химическими методами анализа. Для комплексов **2**, **3** и **7** выполнено рентгеноструктурное исследование, согласно которому монокристаллы данных комплексов (рис. 33) построены из комплексных катионов  $[M(solvent)_6]^{2+}$ , расположенных в центре симметрии в структуре комплексов **2** и **7**, на поворотной оси второго порядка в комплексе **3**, и анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

В структуре комплекса **2** кластерный анион бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  разупорядочен с заселенностью 0.5 : 0.5 и расположен на поворотной оси второго порядка. В комплексе **3** декагидро-*клозо*-декаборатные анионы находятся на поворотных осях четвертого порядка, проходящих вдоль центра каналов, и занимают две кристаллографически независимые позиции. В комплексе **7** анион  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  расположен в центре инверсии.

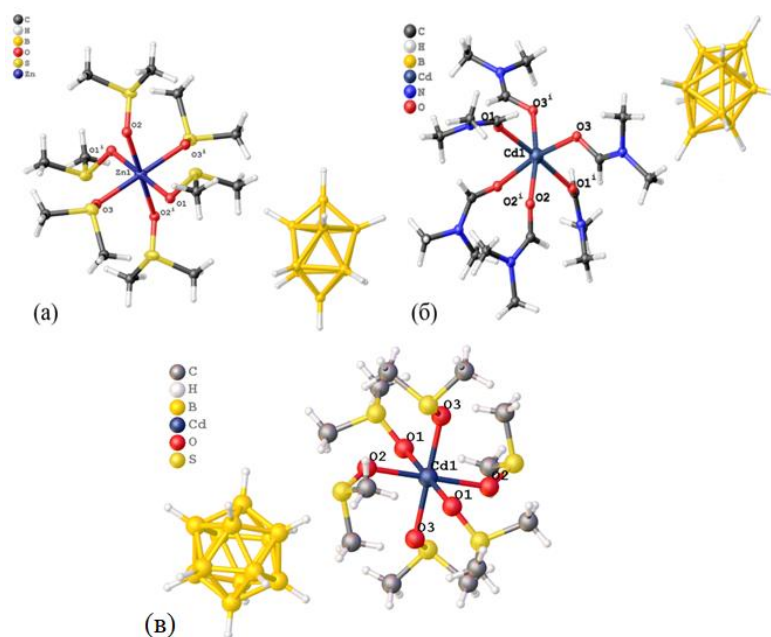


Рисунок 33. Структуры комплексов  $[Zn(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$  (**2**) (а) и  $[Cd(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  (**3**) (б),  $[Cd(DMSO)_6][B_{12}H_{12}]$  (**7**) (в).

Координационное октаэдрическое окружение атомов металлов М(II) образовано шестью атомами кислорода соответствующих молекул DMF или DMSO. Длины связей М–О находятся в диапазоне 2.0723(16)–2.1172(16) Å, 2.239(4)–2.280(6) Å, 2.262–2.303 Å для комплексов **2**, **3** и **7** соответственно.

Анионы  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  образуют специфические контакты ВН...НС с атомами водорода метильных групп молекул координированных молекул DMF или DMSO. В комплексе **2** длины наиболее коротких указанных контактов составляют 2.23, 2.32, 2.34 и 2.44 Å, в комплексе **3** самые короткие контакты у экваториальных ВН-групп составляют 2.53, 2.55, 2.56 и 2.70 Å, а длины контактов с участием апикальных групп – 2.51, 2.58 и 2.65 Å. В комплексе **7** эти контакты лежат в диапазоне 2.15–2.60 Å. Стоит отметить, что в аналогичных комплексах кобальта(II)  $[Co(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$  и  $[Co(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  наименьшие длины таких контактов составляют 2.17 и 2.21 Å, и 2.27 Å соответственно.

Эффективным инструментом для анализа межмолекулярных взаимодействий в кристалле является анализ поверхности Хиршфельда, на которой отображаются расстояния атома, внешнего или внутреннего по отношению к сгенерированной поверхности Хиршфельда ( $d_e$  и  $d_i$ ).

Поверхность  $d_{norm}$  с контактами короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов двух атомов, что приводит к отрицательному значению и выделяется на поверхности  $d_{norm}$  красным цветом, получается если взять пары ( $d_i$ ,  $d_e$ ) и нормировать их относительно Ван-дер-Ваальсовых радиусов ( $r^{vdW}$ ) соответствующих атомов по уравнению:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Контакты, длина которых близка к пределу Ван-дер-Ваальса, окрашены в белый цвет, а синий цвет означает более длинные контакты [99].

Анализ поверхности Хиршфельда комплексов **2**, **3** и **7** показывает, что в кристалле анионы находятся в окружении катионов  $[M(solV)_6]^{2+}$  и связаны с ними слабыми В—Н ... Н—С контактами (рис. 34).

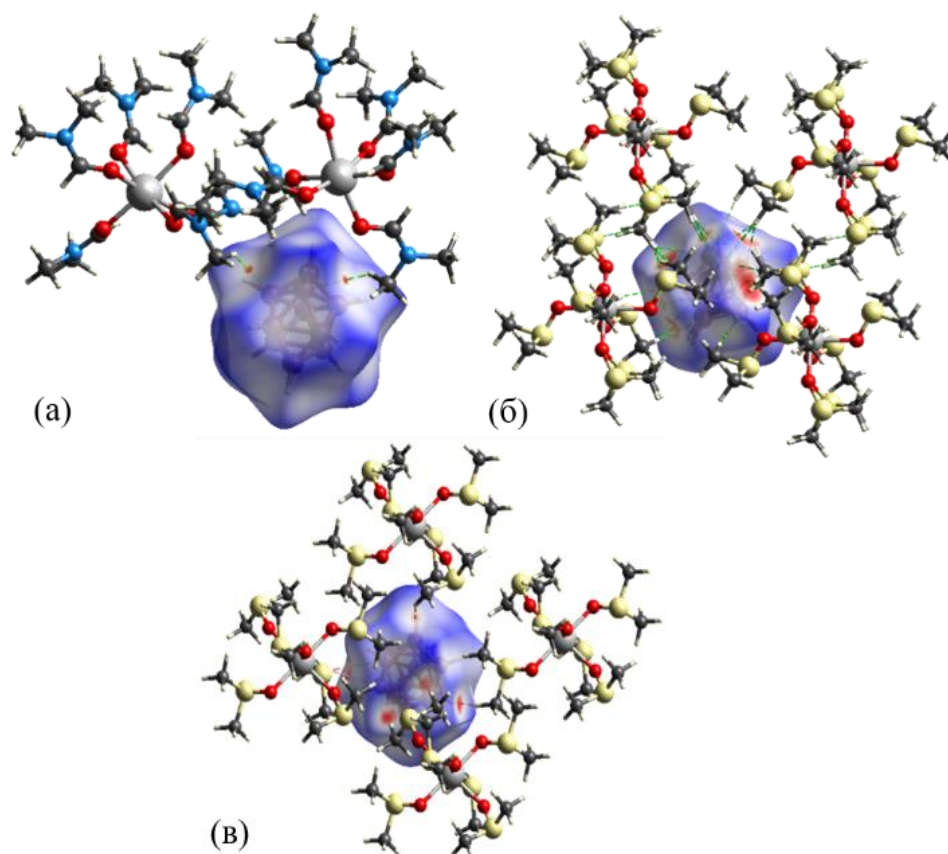


Рисунок 34. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{norm}$  для визуализации взаимодействий в соединениях **2** (а), **3** (б) и **7** (в). Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия В—Н ... Н—С.

### 3.1.1. Спектральные исследования полученных соединений

В ИК-спектрах комплексов **1–7** в интервале  $2550\text{--}2400\text{ см}^{-1}$  присутствует интенсивная полоса валентных колебаний ВН-связей. Отсутствие полос поглощения в интервале  $2400\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии трехцентровых двухэлектронных взаимодействий ( $3\text{ц}2\text{е}$ ) между металлом-комплексообразователем и кластерными анионами бора и, следовательно, о их положении во внешней координационной сфере комплексных соединений.

Следует отметить, что в комплексах **1–4** полоса валентных колебаний связей ВН расщеплена на несколько компонент, что свидетельствует о наличии дальних контактов кластерных анионов бора  $\text{B}\text{--}\text{H}\dots\text{H}\text{--}\text{C}$  с метильными группами координированных молекул органических растворителей, причем в комплексах с DMF наблюдается расщепление полосы апикальных  $\nu(\text{BH})_{\text{ап}}$  связей, а в спектрах комплексов с DMSO – расщепление полосы экваториальных  $\nu(\text{BH})_{\text{экв}}$  связей. Подобное изменение области валентных колебаний связей ВН наблюдалось в соответствующих комплексах кобальта(II) и никеля(II) [100, 101] (рис. 35).

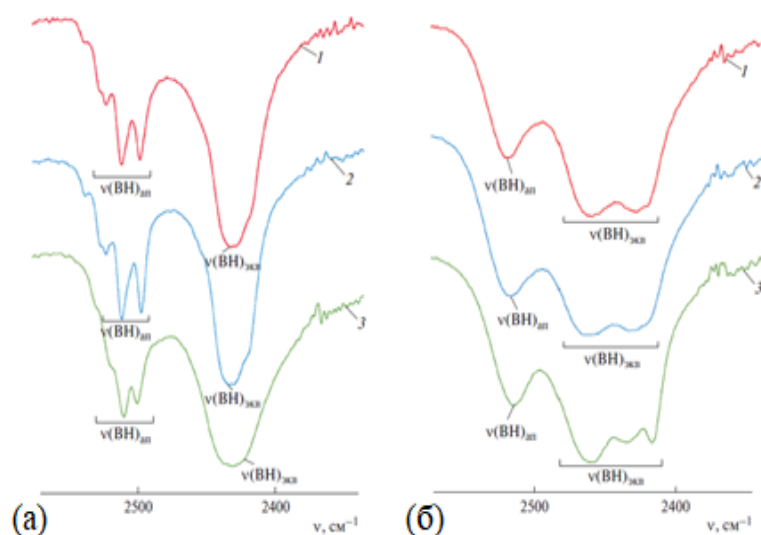


Рисунок 35. Фрагмент ИК-спектров комплексов  $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (1),  $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (2),  $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (3) (а);  $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (1),  $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (2),  $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (3) (б) в области валентных колебаний связи ВН.



Аналогичное расщепление полосы валентных колебаний связей ВН наблюдается и в комплексе **7** с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом.

Понижение частот валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{S}=\text{O})$  на  $\sim 30\text{--}40\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексных соединений по сравнению с аналогичными колебаниями в спектрах некоординированных молекул органических растворителей указывает на координированное состояние молекул DMF или DMSO атомами металлов.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) комплексов **1–4**, записанных в интервале 200–800 нм (УФ и видимая область) наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг полосы около 220 нм, что указывает на координированное состояние молекул DMF и DMSO. Анализ данных спектров позволил предположить, что в растворах происходит полная диссоциация комплексов на комплексный катион  $[\text{M}(\text{solv})_6]^{2+}$  и клозо-боратный анион. В спектрах образцов, записанных в виде суспензии в глицерине, присутствует широкая полоса средней интенсивности в интервале 350–500 нм ( $26000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ ), соответствующая межлигандным переносам заряда между кластерным анионом бора и координированными молекулами DMF и DMSO. При записи спектров растворов данных соединений в  $\text{CH}_3\text{CN}$  данная полоса исчезает, что свидетельствует о диссоциации данных комплексов в указанном растворителе.

### **3.2. $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ ) – прекурсоры для твердофазного синтеза**

Как упоминалось выше, комплексы состава  $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_n\text{H}_n]$  ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}); \text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}; n = 10, 12$ ) способны участвовать в реакциях замещения лигандов. Учитывая данный факт, для селективного получения *трис*-хелатных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным анионом и азаетероциклическими лигандами применяли метод твердофазного синтеза (ТФС). В качестве прекурсоров использовали диметилформаидные комплексы  $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ ).

В результате механоактивации в течение часа происходит полное замещение молекул DMF на молекулы азаетероциклических лигандов L ( $\text{L} = \text{Vipy}, \text{Phen}, \text{BPA}$ )

и образуются *трис*-хелатные комплексы цинка(II) и кадмия(II)  $[ML_3][B_{10}H_{10}]$  (**8**, **11**, **14**, **18**, **28** и **29**) (схема 4). Данный процесс сопровождается образованием жидкой фазы и изменением окраски реакционной смеси.

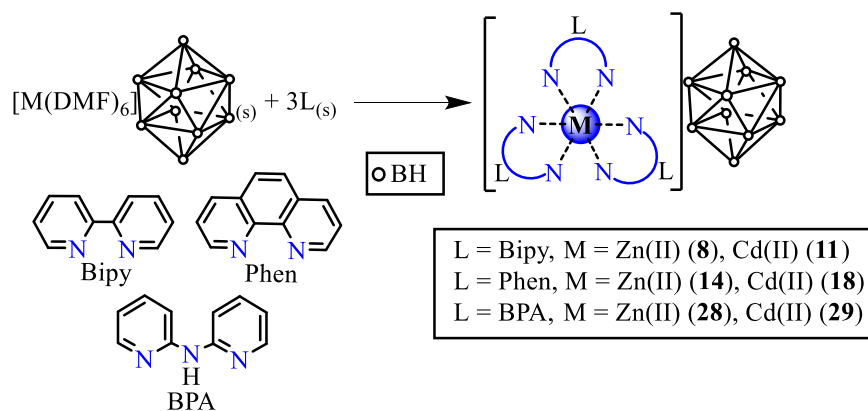


Схема 4. Твердофазный синтез комплексов **8**, **11**, **14**, **18**, **28** и **29**.

Полноту протекания данных реакции и состав образующихся соединений оценивали на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

Во всех полученных комплексах кластерный анион бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  выступает в роли противоиона. Об этом можно судить по ИК-спектрам данных соединений, а именно по отсутствию полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(BH)_{MNB}$  в области  $2400\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ , которая свидетельствует о наличии трехцентровых двухэлектронных взаимодействий между атомами металлов и декагидро-клозо-декаборатным анионом.

О координированном состоянии молекул азагетероциклов атомом металла через атомы азота свидетельствует повышение частот валентно-деформационных колебаний связей C=N и C–C в интервале  $1630\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектрами «свободных» лигандов на  $\sim 15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в ИК-спектрах наблюдается перераспределение интенсивностей и изменение количества полос поглощения азагетероциклов в интервале  $1630\text{--}700\text{ см}^{-1}$ .

Анализ дифрактограмм позволил сделать окончательные выводы о составе и предполагаемом строении продуктов твердофазной реакции. Отсутствие сигналов исходного диметилформамидного комплекса  $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  и

некоординированного лиганда *Віру* свидетельствует от образовании нового соединения (рис. 36).

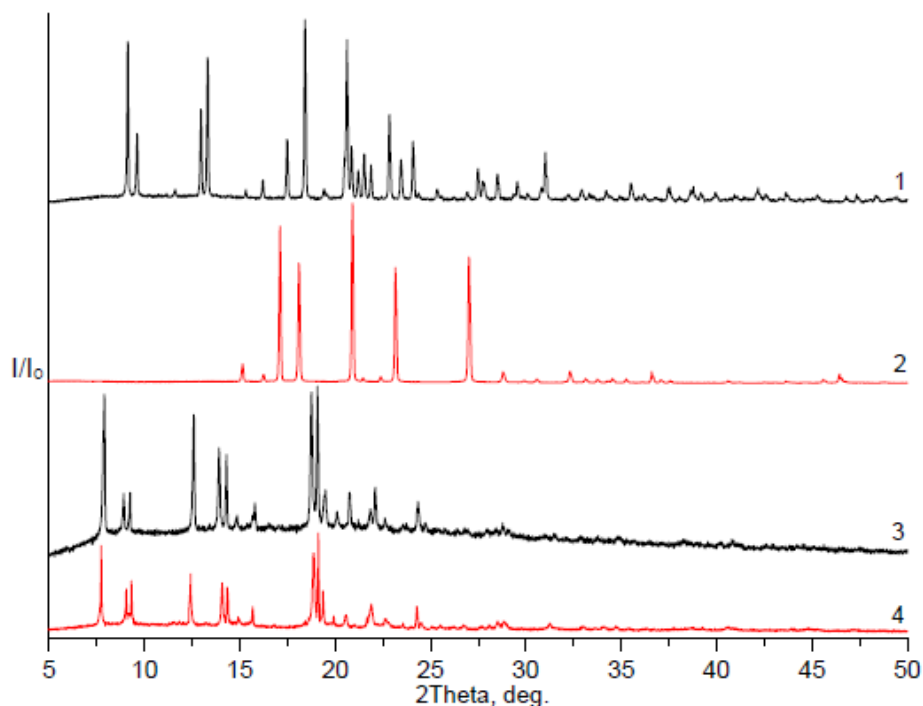


Рисунок 36. Дифрактограммы исходного комплекса  $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  (1), «свободного» лиганда *Віру* (2), конечного продукта ТФС (3), вид теоретически рассчитанной дифрактограммы комплекса  $[Co(Vіру)_3][B_{10}H_{10}]$  (4).

Сравнение дифрактограммы экспериментально полученного комплекса с теоретически рассчитанной дифрактограммой *трис*-хелатного комплекса кобальта(II)  $[Co(Vіру)_3][B_{10}H_{10}]$  с известной структурой позволило нам предположить, что в качестве продукта ТФС образовался *трис*-хелатный комплекс  $[Zn(Vіру)_3][B_{10}H_{10}]$  (8).

На основании вышеизложенного материала можно заключить, что комплексы состава  $[M(solв)_6][B_nH_n]$  ( $M = Zn(II), Cd(II); solв = DMF, DMSO; n = 10, 12$ ) способны участвовать в реакциях обмена лигандов, а следовательно, выступать в качестве прекурсоров для получения комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и азагетероциклическими лигандами. Способность координированных молекул DMF выступать в качестве легко

уходящих лигандов в дальнейшем используется для объяснения предполагаемого механизма реакций комплексообразования.

### **3.3. Комплексообразование цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ( $n = 10, 12$ ) в присутствии азагетероциклических лигандов L (L = Віру, ВРА, Phen)**

В ходе исследования реакций комплексообразования металлов-кислот промежуточной группы по Пирсону (Zn(II), Cd(II)) с кластерными анионами бора в присутствии азагетероциклических лигандов L (L = Віру, ВРА, Phen) установлено влияние природы металла, азагетероциклических лигандов, условий проведения синтеза на состав и строение образующихся соединений. Получены и охарактеризованы, в том числе структурно, первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II), в которых анионы  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) координированы атомами металлов.

Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа, такими как элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА. Для некоторых комплексов выполнено рентгеноструктурное исследование.

#### **3.3.1. Комплексообразование в присутствии Віру**

##### **3.3.1.1. Система $M^{2+} / [B_{10}H_{10}]^{2-} / Віру$**

При комплексообразовании цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-квозо-декаборатным анионом в присутствии Віру на состав и строение образующихся комплексов значительное влияние оказывает природа металла-комплексообразователя.

В случае цинка(II) существенную роль также играют природа растворителя и соотношение реагентов Zn : L. Так в  $CH_3CN$  при соотношении Zn : Віру, равным 1 : 3, селективно образуется *трис*-хелатный комплекс  $[Zn(Віру)_3][B_{10}H_{10}]$  (**8**). При соотношениях 1 : 1 и 1 : 2 наблюдается образование смешаннолигандного

комплекса  $[\text{Zn}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  (**9**). При использовании в качестве растворителя DMF азагетероциклический лиганд Bipy не участвует в формировании координационного полиэдра металла, что приводит к образованию малорастворимого комплекса  $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**1**) (схема 5).

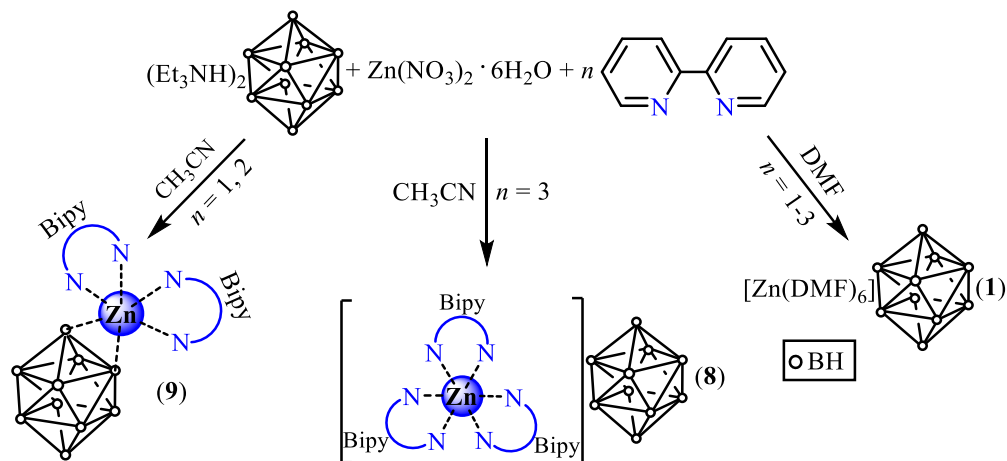


Схема 5. Взаимодействие цинка(II) с декагидро-клозо-декаборатным анионом в присутствии Bipy.

Анализируя полученный результат, можно предположить, что наличие в реакционном растворе избытка кислород-содержащих лигандов, приводит к тому, что они становятся приоритетными при формировании координационного полиэдра цинка(II).

В дальнейшем установлено, что использование комплекса  $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  в качестве прекурсора в реакции комплексообразования в  $\text{CH}_3\text{CN}$  приводит к селективному образованию вышеописанного *трис*-хелатного комплекса **8** независимо от соотношения исходных реагентов (схема 6).

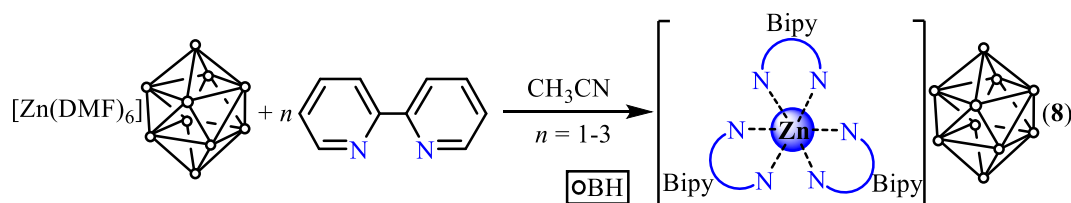


Схема 6. Синтез комплекса **8**.

При взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатом триэтиламмония в присутствии Bipy независимо от соотношения реагентов  $M : L$  и

природы растворителя ( $\text{CH}_3\text{CN}$  или  $\text{DMF}$ ) селективно образуется смешаннолигандный комплекс состава  $[\text{Cd}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  (**10**) (схема 7).

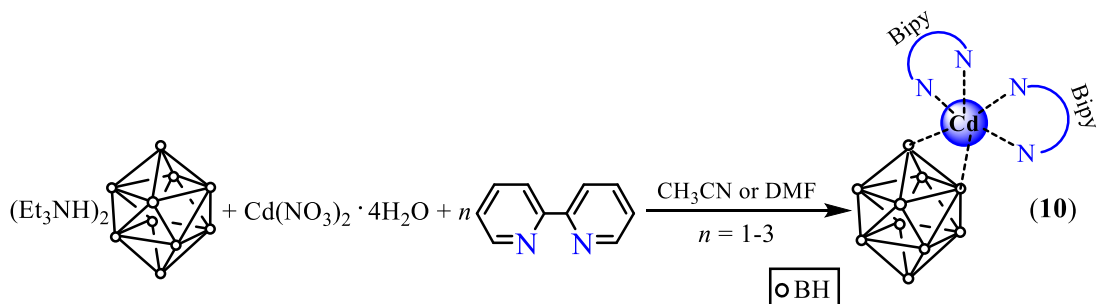


Схема 7. Синтез комплекса **10**.

Согласно данным РСА, кристаллы комплекса **8** (рис. 37) построены из комплексных катионов  $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3]^{2+}$  и анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ , которые расположены на поворотной оси третьего порядка. В окружение атома  $\text{Zn}(\text{II})$  входят шесть атомов азота от трех молекул 2,2'-бипиридила. Октаэдры атомов металлов немного искажены. Длины связей  $\text{Zn1-N1}$  и  $\text{Zn1-N2}$  составляют 2.132(3) и 2.166(3) Å, углы  $\text{N1-Zn1-N2}$ ,  $\text{N1-Zn1-N2}^1$ ,  $\text{N2-Zn1-N2}^1$  и  $\text{N1-Zn1-N1}^1$  – 76.08(11)°, 92.55(11)°, 94.65(9)° и 97.63(11)° соответственно.

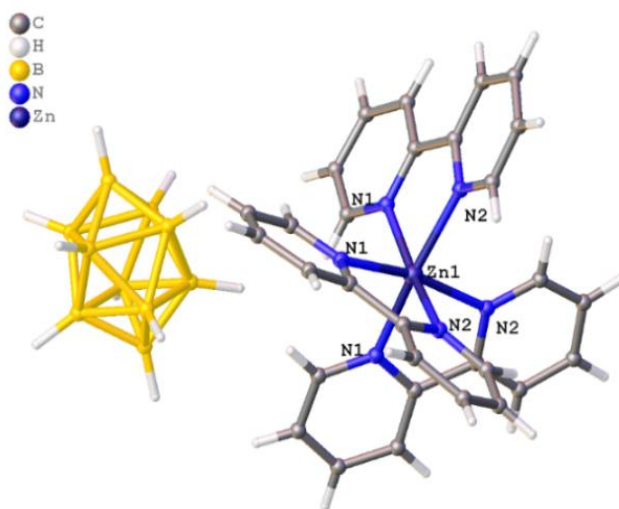


Рисунок 37. Структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (**8**).

Атомы водорода анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  образуют укороченные межмолекулярные контакты с атомами водорода  $\text{CH}$ -групп молекул  $\text{Bipy}$ , которые лежат в диапазоне 2.05–2.48 Å. Красные точки на поверхности графика  $d_{\text{norm}}$  указывают на межмолекулярные контакты с участием водородных связей (рис. 38).

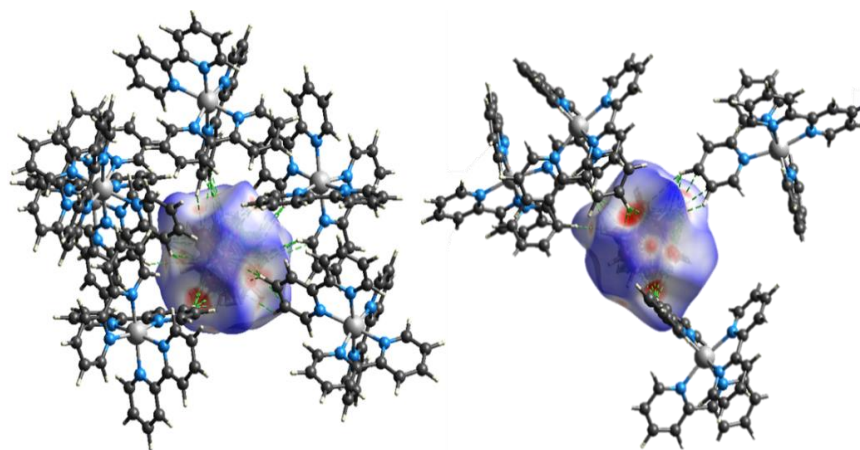


Рисунок 38. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{norm}}$ , для визуализации взаимодействий в соединении 8. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C—H ... H—B.

В структуре  $10 \cdot \text{DMF}$  (рис. 39а) атом Cd(II) находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-клозо-декаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул  $\text{Viру}$ . Анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  координирован атомом металла апикальным ребром за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ) (рис. 39б), аналогично квази-тетраэдрическим комплексам Cu(I) и Ag(I) с анионами  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  [31]. Расстояния Cd—B(H) составляют 2.537(8) и 2.584(8) Å, Cd—H(B) – 2.01(2) и 2.19(2) Å, углы CdHB – 95 и 103°. Длины связей Cd—N в комплексе лежат в диапазоне 2.318(5)–2.343(5) Å, что соответствует среднему значению 2.35 Å найденному для 765 совпадений в CCDC (CSD ver. 5.41 updates Mar 2020).

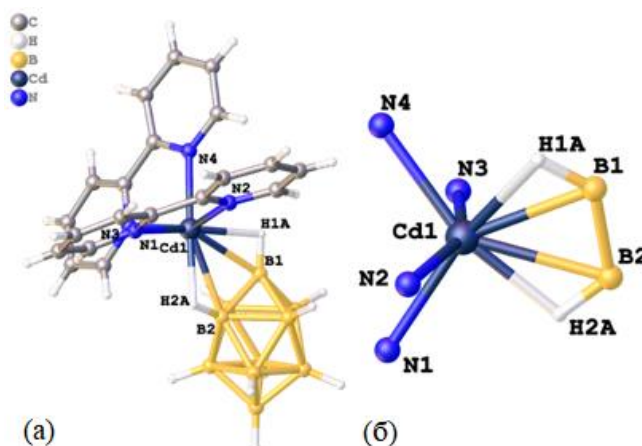
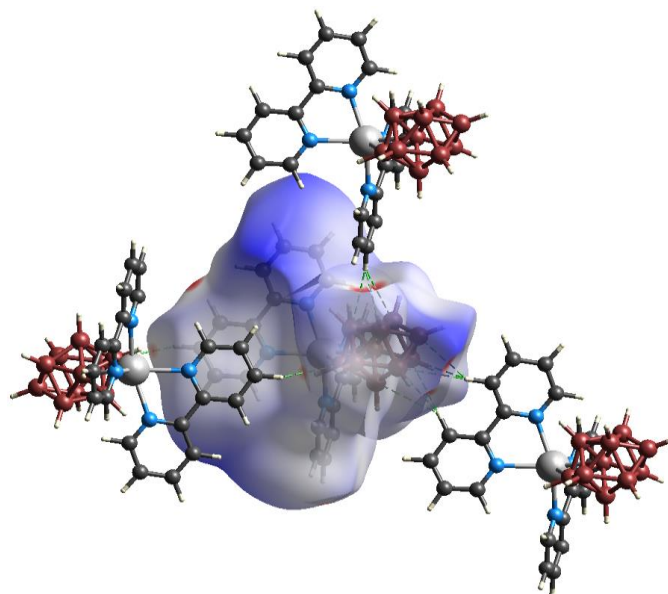


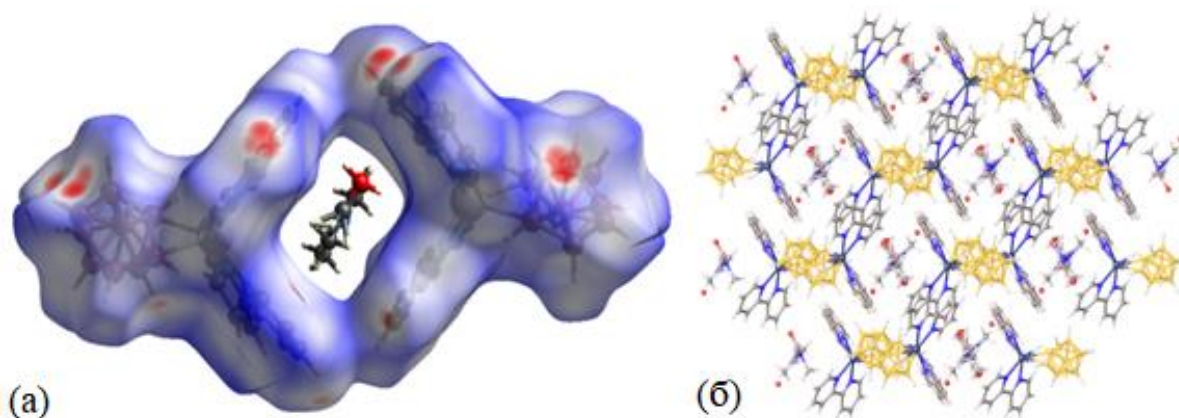
Рисунок 39. Структура комплекса  $[\text{Cd}(\text{Viру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$  ( $10 \cdot \text{DMF}$ ) (а) и координационное окружение металла (б).

Аналогично комплексу **8** в структуре **10** · DMF наблюдаются межмолекулярные взаимодействия C–H...N–B между анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и лигандом Віру (рис. 40). Длина контактов лежит в диапазоне 2.34–2.47 Å.



*Рисунок 40. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{порт}}$ , для визуализации взаимодействий в соединении **10** · DMF. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C–H ... N–B.*

Разупорядоченные молекулы растворителя располагаются в каналах, образованных комплексными молекулами (рис. 41).



*Рисунок 41. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{порт}}$ , для визуализации пустот в соединении **10** · DMF (а), кристаллическая упаковка комплекса (б).*