

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3 \cdot 2\text{DMF}]$

© 2019 г. А. П. Жданов^{1, *}, В. В. Воинова¹, И. Н. Клюкин¹, Г. А. Бузанов¹,
М. С. Григорьев², К. Ю. Жижин^{1, **}, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

**e-mail: zhizhin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 18.02.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Изучен процесс образования комплексной соли состава $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3 \cdot 2\text{DMF}]$ (I) при взаимодействии солей аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ с $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{NO}_3$. Обнаружено, что анионная часть комплекса I представляет собой устойчивый сольват, соединенный водородными связями двух типов. Соединение I идентифицировано методами ИК-спектроскопии, элементного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов (CIF file CCDC № 1884451).

Ключевые слова: клозо-декаборатный анион, аммоний-клозо-декаборат, диводородные связи

DOI: 10.1134/S0132344X19080097

Кластерные анионы бора — уникальные молекулярные платформы, которые могут выступать как строительные блоки в получении новых био-неорганических систем [1–3]. Особое внимание уделяется производным клозо-декаборатного аниона, содержащим экзо-полиэдрические связи бор–азот, бор–кислород, бор–сера [4–7]. Координационная химия клозо-боратных анионов также активно развивается в последнее время [8, 9]. Изучено множество подходов к получению координационных соединений на основе клозо-боратных анионов. Возможны различные типы координации металла к борному остову. В литературе описано много примеров координационных соединений, в которых кластерные анионы бора находились во внешней сфере [10–12]. Однако координационные соединения, в которых в качестве лиганда используют замещенные производные клозо-боратных анионов, практически неизвестны [13]. В то же время данные соединения, благодаря наличию атома металла и экзо-полиэдрической функциональной группы, позволяют создавать молекулярные платформы для синтеза комплексов с заданным набором свойств.

На данный момент существует много методов получения производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор–азот [14, 15]. Для получения подобного рода производного используют различные методы, основанные

на реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения. Известны производные, содержащие в качестве экзо-полиэдрического заместителя нитрилевуую, нитро, диазогруппы [16–18]. Особый интерес представляют производные, содержащие аммониевые группы, которые могут являться элементоорганическими аналогами органических аминов.

В настоящей работе предложен подход к получению комплексной соли клозо-декаборатного аниона $(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4)[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3 \cdot 2\text{DMF}]$ (I), основанный на взаимодействии $(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4)\text{NO}_3$ с $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$ в диметилформамиде, а также изучены физико-химические свойства I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворители и реагенты (Химмед, Sigma-Aldrich) квалификации “х. ч.” без дополнительной очистки.

Синтез I. К раствору $(\text{N}^n\text{Bu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$ (0.37 г, 0.98 ммоль), полученного по методике [19], в ДМФА (10 мл) добавляли $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{NO}_3$ (1.19 г, 0.98 ммоль) и перемешивали полученную реакционную массу в атмосфере аргона при 60°C до полного растворения всех компонентов смеси, затем охлаждали до комнатной температуры и кристаллизовали продукт. Образующиеся кри-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	1437.34
Излучение (λ , Å)	MoK α (λ = 0.71073)
Сингония; пр. гр.	Триклинная; $P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	13.7878(4)
<i>b</i> , Å	14.5300(5)
<i>c</i> , Å	19.3842(6)
α , град	104.892(2)
β , град	100.220(2)
γ , град	93.924(2)
<i>V</i> , Å ³	3666.74
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/мм ⁻³	1.302
μ , мм ⁻¹	0.411
<i>F</i> (000)	1496
Интервал сканирования θ , град	4.087–29.999
Тип сканирования	ω
Число измеренных отражений	44876
Число независимых отражений (<i>N</i> ₁)	21157
<i>R</i> _{int}	0.0583
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$ (<i>N</i> ₂)	14548
Число уточняемых параметров	888
GOOF (<i>F</i> ²)	1.033
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0521
wR_2 по <i>N</i> ₁	0.1118
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	1.706/–0.925

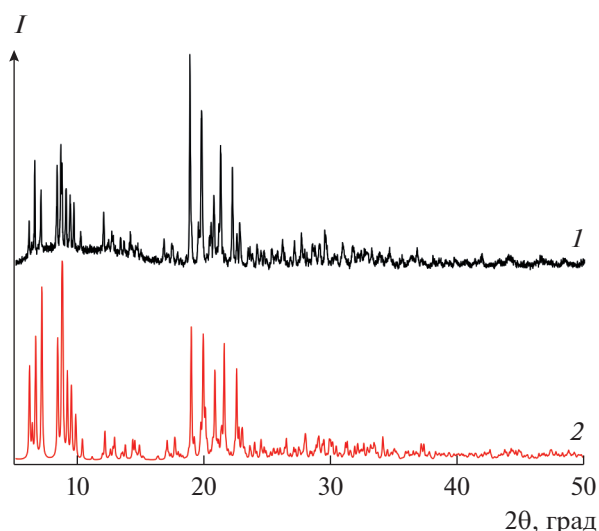


Рис. 1. Данные РФА (1) и теоретически предсказанная дифрактограмма (2) для соединения [Ag(PPh₃)₄][2-B₁₀H₉NH₃ · 2DMF].

сталлы отфильтровывали и промывали Et₂O (2 раза по 5 мл). Выход I 1.10 г (74%).

Найдено, %: C 65.27; H 6.09; N 2.99; B 7.4.
Для C₇₈H₈₆B₁₀N₃O₂P₄Ag
вычислено, %: C 65.18; H 6.03; N 2.92; B 7.5.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹): 3440, 3246, 3203 ν (NH); 2538, 2516, 2453, 2422 ν (BH).

Элементный анализ на C, H и N осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (CarloErba). Бор определяли методом ICPMS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА).

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП Люмекс) в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в кюветах из ориентированного монокристаллического кремния в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 70° с шагом 0.01125°. Непосредственно перед регистрацией дифрактограмм исследуемые образцы тщательно растирали в агатовой ступке.

РСА I выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK α) [20] при 100(2) К. Параметры ячейки уточнены по всему массиву данных [21]. Структура расшифрована прямым методом [22], уточнена полноматричным методом наименьших квадратов [23] по *F*² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если такие имеются). Атомы Н боргидридного фрагмента локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Атомы Н органических фрагментов размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными 1.2*U*_{экв} атома N или C для NH, CH, CH₂ и 1.5*U*_{экв} атома C для CH₃. Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнение структуры I приведены в табл. 1.

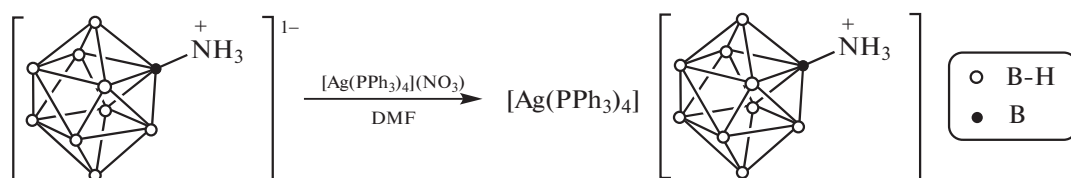
Координаты атомов и кристаллографические данные для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1884451; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки реакционной способности в условиях процессов комплексообразования мы изучили взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$ с соединением серебра I. Известно множество комплексных соединений серебра, в которых *клозо*-декаборатный анион выступает в качестве внутри- или внешнесферного лиганда. Так, при попытке получения соли $Ag[B_{10}H_9NH_3]$ из водных растворов наблюдали окисление борного кластера. Очевидно, это связано со снижением устойчивости к окислению замещенных *клозо*-декабора-

тов относительно исходного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. При получении серебряной соли аммоний-*клозо*-декабората в среде органических растворителей также наблюдали постепенное окисление борного кластера. Введение в реакционную массу дополнительных количеств лиганда, например трифенилфосфина, приводит к образованию комплексных солей с замещенным *клозо*-декаборатом во внешней сфере.

В чистом виде данный комплекс получили при взаимодействии $(N^iBu_4)[2-B_{10}H_9NH_3]$ с $[Ag(PPh_3)_4]NO_3$ в среде DMF согласно схемы:



Изотермической кристаллизацией продукта реакции выделили комплекс I, состав и строение которого подтверждены данными РСА и РФА.

По данным РФА, исследуемый образец достаточно хорошо кристаллизован; на дифрактограмме отсутствуют рефлексы соединений-прекурсоров. Хорошее совпадение кривых, полученных экспериментально (рис. 1, 1) и рассчитанных по данным РСА монокристаллов (рис. 1, 2), также свидетельствует о чистоте и однородности полученного продукта.

Структура комплекса I, по данным РСА, построена из катионов $[Ag(PPh_3)_4]^+$ и замещенных аммоний-*клозо*-декаборатных анионов, содержащих заместитель в экваториальном положении (рис. 2)¹. Экзополіэдрическое расстояние бор-азот составляет 1.569 Å, что соответствует одинарной связи (табл. 2). Характерной особенностью является наличие сольватных молекул DMF, соединенных водородными связями между протонами аммониевого заместителя и атомами кислорода молекул растворителя (O...O 1.997–2.025 Å). Сольват I сохраняет свой состав при длительном хранении на воздухе или выдерживании в эксикаторе над оксидом фосфора(V).

Третий протон аммониевого заместителя участвует в межмолекулярной диводородной связи с соседним кластером бора, при этом анионы образуют centrosymmetric димеры (рис. 3). Координация происходит по одной из апикальных граней. Расстояния O...O в диводородных связях лежат в диапазоне 2.353–2.668 Å (табл. 3).

Наличие водородных связей подтверждается также данными ИК-спектроскопии поглощения. Так, в спектрах полученного комплекса I (рис. 4а) наблюдается смещение полос поглощения связи азот-водород в область меньших волновых чи-

Таблица 2. Некоторые значения длин связей для соединения I

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ag(1)–P(1)	2.6056(8)	B(5)–B(6)	1.827(4)
Ag(1)–P(2)	2.6082(8)	B(5)–B(9)	1.818(4)
Ag(1)–P(3)	2.6337(8)	B(6)–B(7)	1.840(5)
Ag(1)–P(4)	2.5945(6)	B(6)–B(1)	1.690(4)
B(2)–N(1)	1.568(3)	B(6)–B(9)	1.828(3)
B(1)–B(2)	1.675(4)	B(7)–B(8)	1.829(3)
B(1)–B(3)	1.698(5)	B(7)–B(1)	1.694(4)
B(1)–B(4)	1.698(4)	B(8)–B(9)	1.843(5)
B(1)–B(5)	1.703(4)	B(8)–B(1)	1.702(4)
B(2)–B(3)	1.822(4)	B(9)–B(1)	1.696(4)
B(2)–B(5)	1.825(4)	O(1)–C(1)	1.234(3)
B(2)–B(6)	1.803(4)	N(2)–C(1)	1.329(3)
B(2)–B(7)	1.799(4)	N(2)–C(2)	1.455(3)
B(3)–B(4)	1.832(4)	N(2)–C(3)	1.451(4)
B(3)–B(7)	1.822(4)	O(2)–C(4)	1.223(4)
B(3)–B(8)	1.820(4)	N(3)–C(4)	1.332(4)
B(4)–B(5)	1.833(4)	N(3)–C(5)	1.459(4)
B(4)–B(8)	1.823(4)	N(3)–C(6)	1.460(3)
B(4)–B(9)	1.830(4)		

¹ Рисунки 2 и 3 выполнены с помощью программного пакета OLEX2 [24].

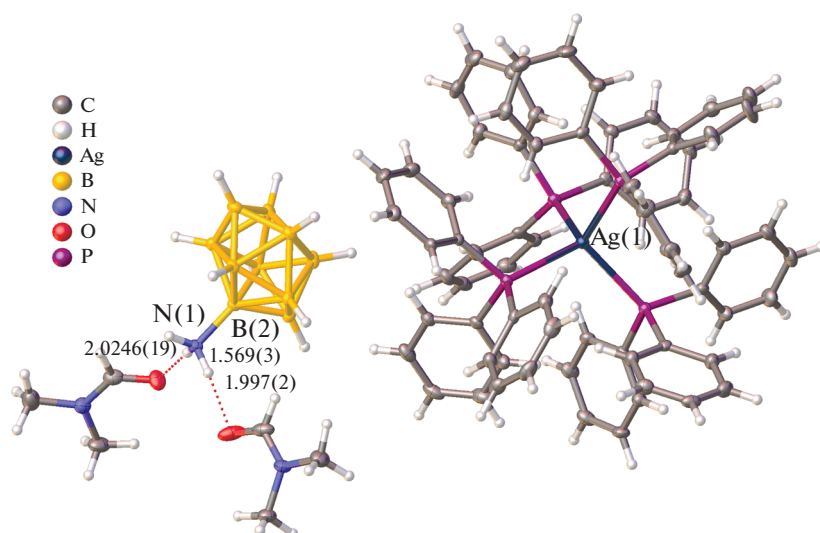


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3 \cdot 2\text{DMF}]$ по данным РСА монокристаллов.

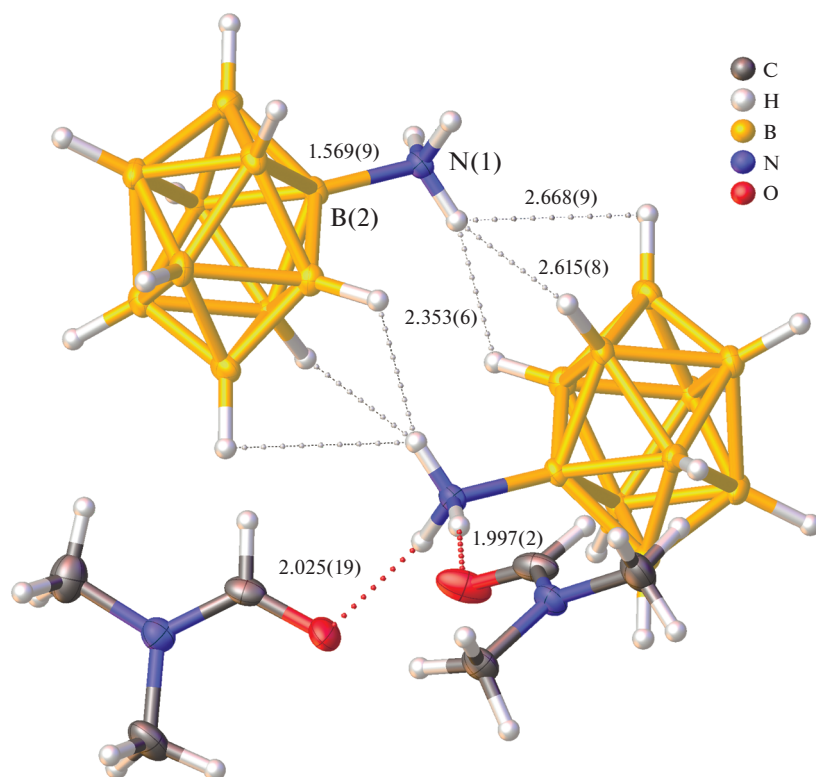


Рис. 3. Супрамолекулярные взаимодействия в кристаллах соединения $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3 \cdot 2\text{DMF}]$.

сел, а также уменьшение интенсивности одной из мод колебаний. В области поглощения валентных колебаний бор–водород также наблюдается расщепление полосы поглощения, что указывает на участие борного остова в образовании диводородных связей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализ на бор выполнен в ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА; РФА и РСА – с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего в рамках государственного

Таблица 3. Некоторые геометрические параметры водородных связей для соединения I

D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D—H	H...A	D...A	
N(1)—H(1C)...O(1)	0.910	2.025	2.910	164
N(1)—H(1B)...O(2)	0.910	1.997	2.906	176
B(6)—H(6)...H(1D)	1.120	2.354	2.720	97
B(7)—H(7)...H(1D)	1.119	2.615	2.851	90
B(10)—H(10)...H(1D)	1.120	2.668	2.798	85

задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00459).

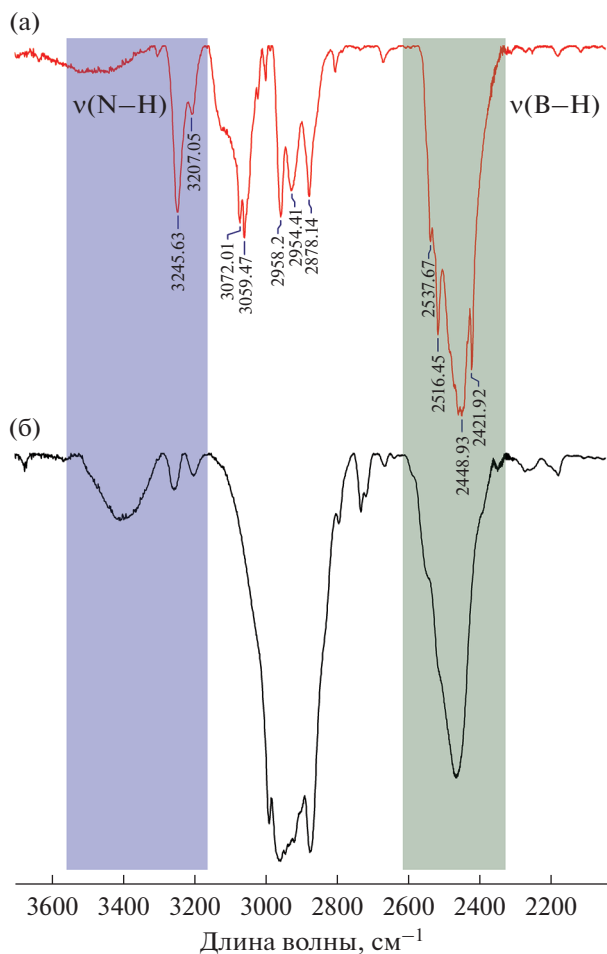


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектров поглощения комплекса I (а) и исходной соли ($N^H Bu_4$)[$2-B_{10}H_9NH_3$] (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivaev I.B., Bregadze V.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 11. P. 1433.
2. Bayer M.J., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 2018.
3. Olid D., Núñez R., Viñas C., Teixidor F. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3318.
4. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215.
5. Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Matveev E.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. P. 671.
6. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2089. doi 10.1134/S0036023610140019
7. Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 619. <https://doi.org/10.1023/A:1017989219486>
8. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Polyhedron. 2016. V. 105. P. 205.
9. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 396.
10. Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249.
11. Kochneva I.K., Polyakova I.N., Avdeeva V.V. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 137.
12. Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. P. 180.
13. Safronova E.F., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2013. V. 452. P. 240.
14. Burianova V.K., Mikherdov A.S., Bolotin D.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 870. P. 97.
15. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // Chempluschem. 2012. V. 77. P. 1075.
16. Bragin V.I., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Votinova N.A. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 2847.
17. Naoufal D., Assi Z., Abdelhai E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 383. P. 33.
18. Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 477. P. 257.
19. Hertler W.R., Raasch M.S. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 18. P. 3661.
20. SAINT-Plus (version 7.23). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
21. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
22. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.