

СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДЕКАХЛОР-*клозо*-ДЕКАБОРАТНЫЙ АНИОН

© 2021 г. В. В. Авдеева¹, *, Е. А. Малинина¹, К. Ю. Жижин¹, Н. Т. Кузнецов¹

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

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

В обзоре представлены известные на настоящий момент соли и комплексные соединения металлов, содержащие декахлор-*клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Обсуждено влияние природы катиона, растворителя, металла и/или органических лигандов на состав и строение продуктов реакций. Приведены также соли и комплексные соединения, содержащие катионы щелочных металлов, органические катионы и катионные комплексы металлов Ag(I), Cu(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) с декахлор-*клозо*-декаборатным анионом в качестве противоиона. Описаны первые примеры комплексов серебра(I) с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Обсуждается способность перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона участвовать в дополнительных невалентных взаимодействиях B–Cl...X (X = C, N, O) с катионами щелочных металлов, органическими катионами, органическими лигандами и молекулами растворителя, которые можно идентифицировать методом спектроскопии ЯКР ^{35}Cl и РСА. Описан ряд новых соединений на основе перхлорированных кластеров бора, содержащих девять атомов галогена и функциональную группу $[B_{10}Hal_9R]^-$.

Ключевые слова: декахлор-*клозо*-декаборатный анион, бороводороды, комплексы, соли

DOI: 10.31857/S0132344X21080016

К кластерным анионам бора относятся соединения общей формулы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) [1–3], которые представляют собой замкнутые объемные полиэдры, построенные из атомов бора. В свою очередь, каждый атом бора связан с *экзо*-полиэдрическим атомом водорода. Полиэдрические анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) обладают трехмерной ароматичностью и склонны участвовать в реакциях замещения терминальных атомов водорода с сохранением борного остова, образуя замещенные производные с числом заместителей от 1 до n . Интерес к этому классу анионов обусловлен широкими возможностями варьирования их электронного строения, геометрических и физических характеристик, что позволяет получать соединения с заданными свойствами. Особенности химического поведения кластерных анионов бора и их производных, термическая устойчивость и кинетическая стабильность соединений на их основе связаны в первую очередь с особенностями строения этих объектов [4–6].

Наиболее интересными областями практического применения соединений, содержащих кластерные анионы бора и их замещенные производ-

ные, традиционно считались области науки, связанные с высокой энергоемкостью соединений. Обнаруженная позднее способность атома бора поглощать тепловые нейтроны существенно расширило область применения борсодержащих соединений и послужило основой для использования последних в качестве прекурсоров для создания прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий с хорошей адгезией к различным материалам, нейтронозащитных тканей и материалов [7–9] и контрастных агентов для МРТ-диагностики [10]. Комплексные соединения металлов с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ нашли широкое применение как экстрагенты тяжелых металлов, прекурсоры металлоборидных соединений сложного состава, координационные полимеры, соединения с высокой энергоемкостью и т.д. [11–14].

Некоторые проблемы химии кластерных анионов бора, их строение, способность к замещению *экзо*-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы с сохранением борного остова описаны в обзорах [15–25]. В данных работах описаны синтез, строение и свойства солей и комплексов металлов, содержащих 10-, 11-

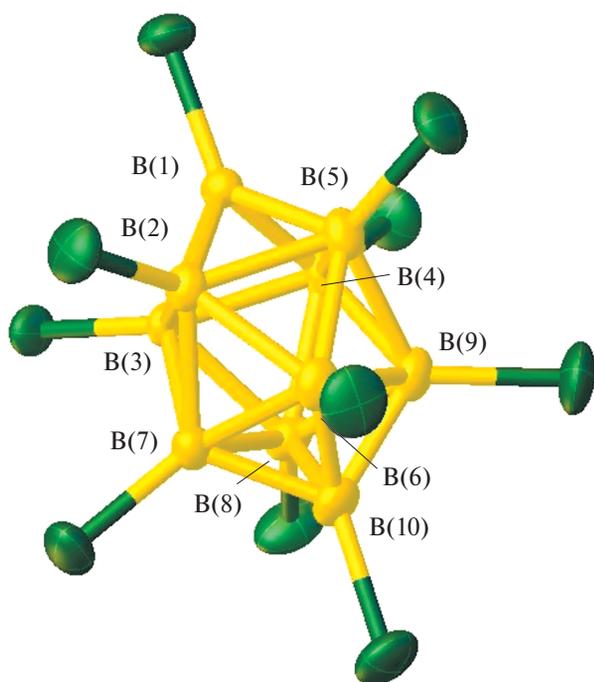


Рис. 1. Строение аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

и 12-вершинные кластеры бора $[B_nH_n]^{2-}$ в силу их большей синтетической доступности по сравнению с другими кластерами бора $[B_nH_n]^{2-}$. До недавнего времени химическое поведение пергалогенированных кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования практически не изучалось, а имеющиеся в литературе сведения носили разрозненный характер.

В настоящем обзоре обобщены сведения о солях и комплексных соединениях, содержащих декахлор-*клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, обсуждены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в реакционных растворах, условия получения и особенности строения конечных соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С ДЕКАХЛОР-*клозо*-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Простые соли декахлор-*клозо*-декаборатного аниона получают хлорированием солей незамещенного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ хлорирующими агентами, такими как газообразный хлор или $SOCl_2$. При этом возможно образование целого ряда продуктов с различными степенями замещения $[B_{10}H_{10-x}Cl_x]^{2-}$ ($x = 1-10$), которые могут быть разделены хроматографически или с помощью электрофореза [26–28]. Обобщение строения соединений общей формулы $[B_{10}H_{10-x}Cl_x]^{2-}$

($x = 1-9$) выходит за рамки данного обзора. Отметим лишь, что целый ряд соединений с частично хлорированным *клозо*-декаборатным анионом был исследован методом РСА, например $[(C_5H_5N)_2CH_2][2-B_{10}H_9Cl]$ [29], $(Me_4N)[1,6,8-B_{10}H_7Cl_3]$ [30], $3-CH_3-2,8-[NMe_2(CH_2Cl)]_2-7-Cl-B_{10}H_6$ [31], $(Ph_3(NaphCH_2)P)_2B_{10}H_8Cl_2$ [32].

Соединения, содержащие анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, могут быть идентифицированы с помощью ИК-, ЯМР- и КР-спектроскопии [33–35]. Геометрически перхлорированный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ представляет собой квадратную Архимедову антипризму (рис. 1). В ИК-спектре соединений наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu(B-Cl)$ в области 1150 и 1000 cm^{-1} , а также полоса около 850 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям B–B борного остова. В КР-спектре отчетливо видна интенсивная полоса при 310 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu_{10}-Cl$. В спектре ЯМР ^{11}B растворов солей перхлорированного аниона наблюдается два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 4, что соответствует присутствию двух типов атомов бора в полиэдре, апикальных и экваториальных. В отличие от спектров незамещенного аниона, в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия B–H, сигналы не расщепляются в дублеты, оставаясь синглетными. Авторы [36] приводят данные фотоэлектронной спектроскопии и вольтамперометрии кластеров $[B_nCl_n]^{2-}$ ($n = 10, 11, 12$) и делают вывод о стабильности кластеров B_{10} и B_{12} по сравнению с борным кластером B_{11} .

Для идентификации соединений с декахлор-*клозо*-декаборатным анионом может быть использован метод ЯКР-спектроскопии. Этот метод зарекомендовал себя благодаря высокой чувствительности спектральных параметров ЯКР к особенностям электронного распределения, геометрическому строению и стереохимии соединений и применялся для других объектов как эффективный метод исследования кристаллохимии соединений [37]. Результаты исследований спектроскопии ЯКР ^{35}Cl , проведенные для ряда соединений, содержащих анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, показали возможность этого метода из всей совокупности межатомных контактов, определенных методом РСА, выделить те, которые обусловлены вторичными взаимодействиями притяжения [38].

Дианион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует катионно-анионные соединения с различными катионами, включая катионы щелочных металлов, органические и комплексные катионы. На основании данных рентгеноструктурного анализа в этих соединениях, как правило, формируется разветвленная сеть вторичных взаимодействий с участием групп B–Cl борного кластера. Гипотетический спектр ЯКР ^{35}Cl “свободного”, не участвующего в каких-либо

взаимодействиях борного кластера, должен представлять собой два сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 4, что соответствует присутствию двух типов атомов хлора, которые связаны с апикальными и экваториальными атомами бора полиэдра. Участие атомов хлора во вторичных взаимодействиях приводит к снятию эквивалентности, что приводит к расщеплению компонент дублета.

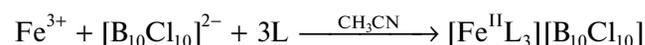
В работе приведены результаты РСА соединений, содержащих *клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, а для ряда соединений – данные спектроскопии ЯКР ^{35}Cl , что позволяет обсуждать природу вторичных взаимодействий, в которых принимает участие борный кластер.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕКАХЛОР-*клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА В ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Известно, что *клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ подвергается обратимому электрохимическому окислению ($E_{1/2} = 1.01$ В) с образованием радикала *гиперклозо*- $[B_{10}Cl_{10}]^{\cdot-}$, который придает реакционному раствору глубокий фиолетовый цвет [39, 40]. Анион-радикал $[B_{10}Cl_{10}]^{\cdot-}$ также может быть получен химическим окислением аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ такими окислителями, как церий(IV) [41] или таллий(III) [39]. Другой способ

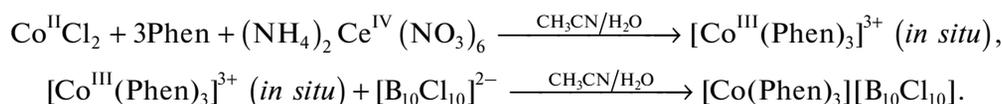
получения описан авторами [42]: указанный анион-радикал образуется при обработке солей аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ тионилхлоридом в дихлорэтаноле или контролируемым дегидрированием $H_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 7.5H_2O$ при 100–160°C.

Изучение химического поведения декахлор-*клозо*-декаборатного аниона в реакциях комплексообразования железа(III) и кобальта(III), сопровождающихся окислительно-восстановительными превращениями, показало, что анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ не стабилизирует указанные степени окисления металлов. В результате взаимодействия $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ с сульфатом или хлоридом железа(III) наблюдается образование комплексов железа(II) состава $[Fe^{II}L_3][B_{10}Cl_{10}]$, при этом выход комплексов не превышает 65% [43].



L = 2,2'-бипиридин (**Bipy**)
или 1,10-фенантролин (**Phen**)

Аналогично кластерный анион ведет себя в реакциях комплексообразования в присутствии кобальта(III). Введение соли кластерного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в реакционный раствор, содержащий комплекс кобальта(III) *in situ*, привело к получению соответствующего комплекса кобальта(II) $[Co(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}]$ [44], строение которого будет описано ниже.



КАТИОННО-АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДЕКАХЛОР-*клозо*-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Соли с катионами щелочных металлов

Сольваты $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ и $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot DMF \cdot 2H_2O$, строение которых представлено на рис. 2, образуются при перекристаллизации $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ из воды или диметилформамида. В ИК-спектрах солей перхлорированного аниона наблюдаются две интенсивные широкие полосы $\nu(BCl)$ с максимумами около 1150 и 1010 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям апикальных и экваториальных групп B–Cl. Согласно данным РСА, в соединении $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ определяется большое число контактов атомов хлора с атомом калия и молекулами воды. Методом спектроскопии ЯКР ^{35}Cl был изучен тригидрат $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$. На основании полученных данных показано (рис. 2б),

что атомы водорода и калия вносят вклад в градиент электрического поля на атомах хлора [45]. Таким образом, в соединении $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ на основании совокупности данных РСА и спектроскопии ЯКР ^{35}Cl можно предполагать наличие взаимодействий Cl...H и Cl...O (наименьшее расстояние 2.277 и 3.062 Å соответственно). Отметим, что в ИК-спектре соединений наличие вторичных взаимодействий не отражается какими-либо изменениями, в то время как для солей с незамещенными анионами $[B_nH_n]^{2-}$ изменения в ИК-спектрах отчетливо проявляются в области валентных колебаний $\nu(BH)$.

При перекристаллизации соли $Cs_2[B_{10}Cl_{10}]$ из водного раствора получено два сольвата, отличающихся числом молекул воды: $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2H_2O$ и $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot H_2O$ [40]. Согласно данным РСА (рис. 3а), дигидрат $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2H_2O$ содержит один кластерный анион в элементарной ячейке.

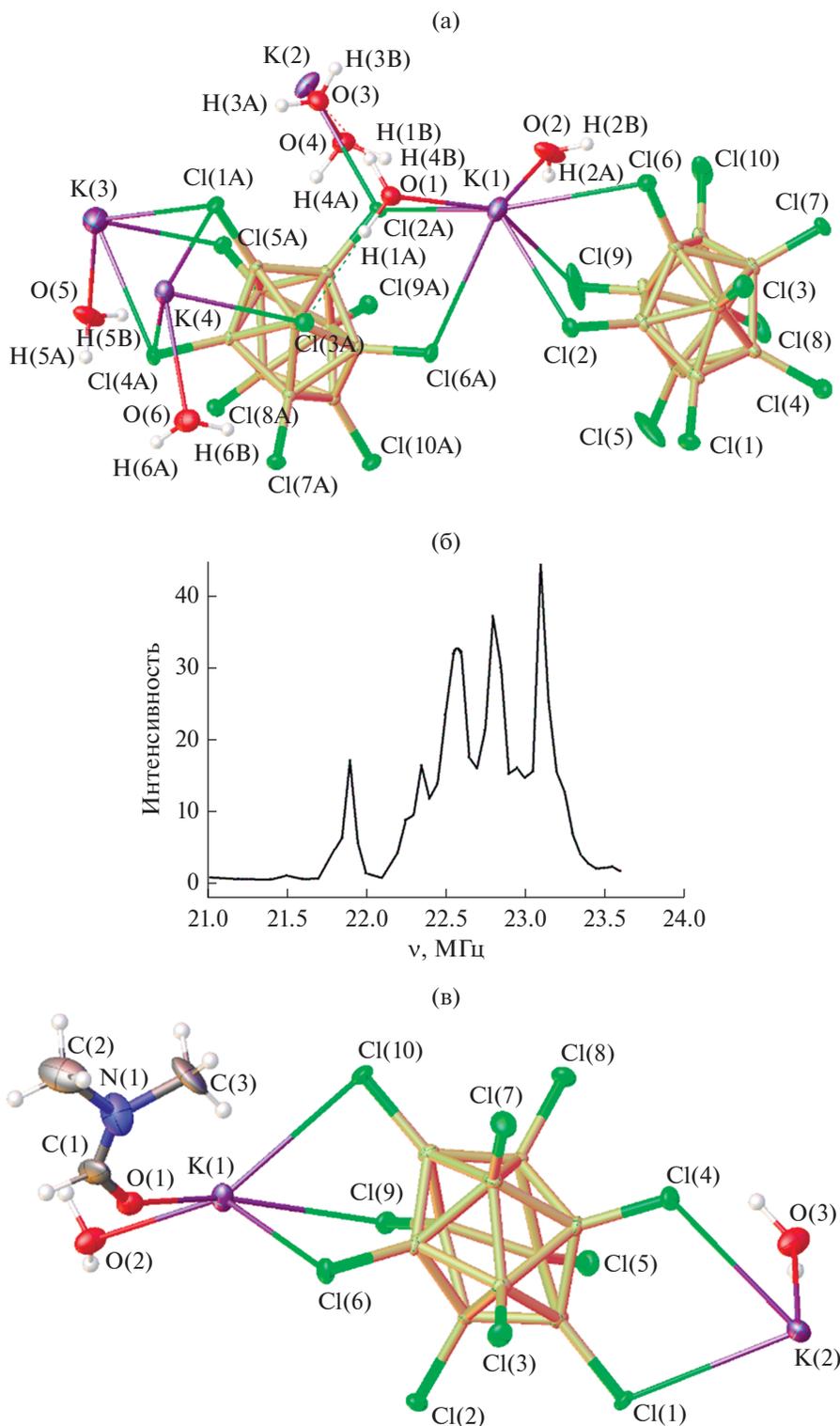


Рис. 2. Фрагмент структуры (а) и спектр ЯКР ^{35}Cl (б) сольвата $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и фрагмент структуры $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в).

Среди расстояний, определенных методом PCA, можно выделить три ($\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$), значения которых меньше ван-дер-ваальсовых (2.863, 2.536 и

2.570 Å). Вклад атомов цезия в градиент атома хлора незначителен ввиду очень высоких координационных чисел последнего (от 9 до 11). Авторы

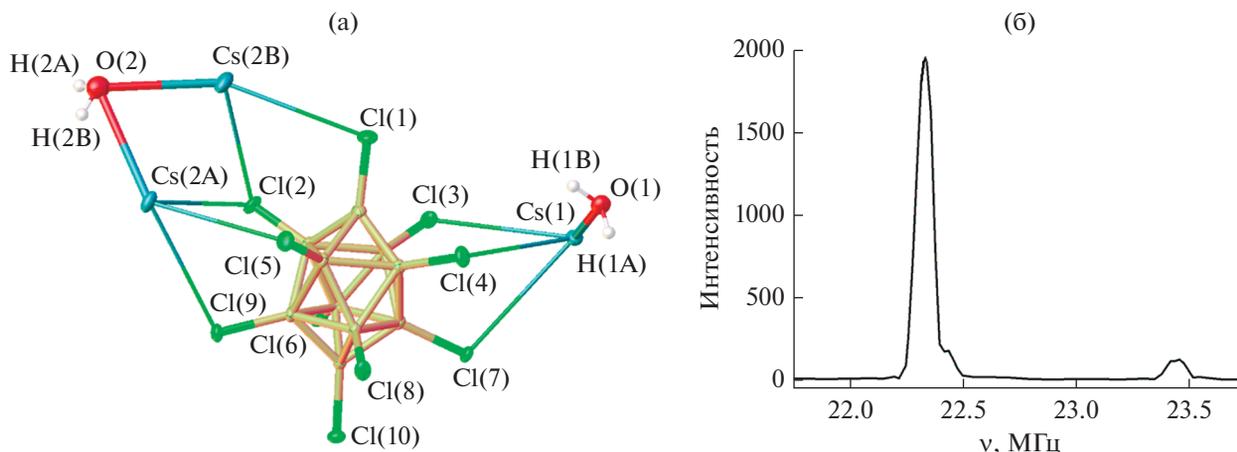


Рис. 3. Строение (а) и спектр ЯКР ^{35}Cl (б) соли $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[46] отмечают, что элементарная ячейка дигидрата $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит атомы цезия, разупорядоченные по двум позициям примерно с равной заселенностью.

Спектр ЯКР ^{35}Cl дигидрата $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведен на рис. 3б. Из представленных данных следует, что по характеру спектр соединения наиболее приближен к теоретически возможному спектру свободного аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, не связанного с другими компонентами структуры.

Строение моносолевата $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ более сложное (рис. 4). В ячейке содержится четыре независимых декахлор-клозо-декаборатных аниона. В структуре наблюдается большое число специфических взаимодействий В–Сл...Н с наименьшим расстоянием 2.518 Å. Основываясь на данных РСА, авторы высказывают предположение о наличии невалентных взаимодействий В–Сл...Н с участием атомов хлора [46].

Соли с органическими катионами

Соли с органическими катионами получали при добавлении к солям с катионами щелочных металлов соответствующих хлоридов. Для ряда солей декахлор-клозо-декаборатного аниона с органическими катионами изучены спектры ЯКР ^{35}Cl и проведен РСА. Установлено, что соединение $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ кристаллизуется в виде ассоциата $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [47], структура которого представлена на рис. 5. Согласно данным РСА, в структуре $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ помимо водородных связей, обнаруженных методом РСА, можно выделить большое число контактов Сл...С и Сл...N, в которых расстояние между атомами короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов. Кроме того, в соединении существуют π – π -стэкинг-взаимодействия

между ароматическими системами борного кластера аниона и фенильных колец катиона.

Судя по характеру спектра ЯКР ^{35}Cl (рис. 5в), в соединении существуют, по крайней мере, четыре связи В–Сл...Н и один укороченный контакт В–Сл...С, который следует отнести к структурному проявлению π – π -стэкинг-взаимодействия. Наименьшее расстояние Сл...С составляет 3.351 Å [47].

В [47] на основании данных спектроскопии ЯКР ^{35}Cl и рентгенофазового анализа (РФА) проанализировано строение соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Спектр ЯКР ^{35}Cl соединения сильно расщеплен (рис. 6а), что можно объяснить наличием дальних контактов с СН- и NH-группами органического катиона. Мультиплетность спектра превышает 10, что указывает на существование в кристаллической решетке соединения нескольких кристаллографически неэквивалентных борных кластеров и не менее 12 атомов Сл, вовлеченных во вторичные взаимодействия. В спектре ЯКР ^{35}Cl соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, записанного при 77 К, отсутствует частотный сдвиг при нагревании образца от 19 до 77 К (рис. 6б) [47].

Методом РФА подтверждено присутствие неэквивалентных анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в ячейке соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (рис. 6в). Согласно полученным данным, параметры ячейки соединения составляют: $a = 26.3857$, $b = 10.3570$, $c = 30.3518$ Å, $\beta = 123.43^\circ$, $V = 6406.5$ Å³, пространственная группа $P2_1/c$ ($R_{\text{Bragg}} = 0.068$, $R_{\text{wp}} = 2.50$), что соответствует присутствию в ячейке четырех кристаллографически неэквивалентных катионов и двух кристаллографически независимых анионов. В данном соединении можно предполагать наличие не только взаимодействия С–Н...Сл, но и контактов N–Н...Сл, которые и обуславливают сильное расщепление спектра ЯКР ^{35}Cl .

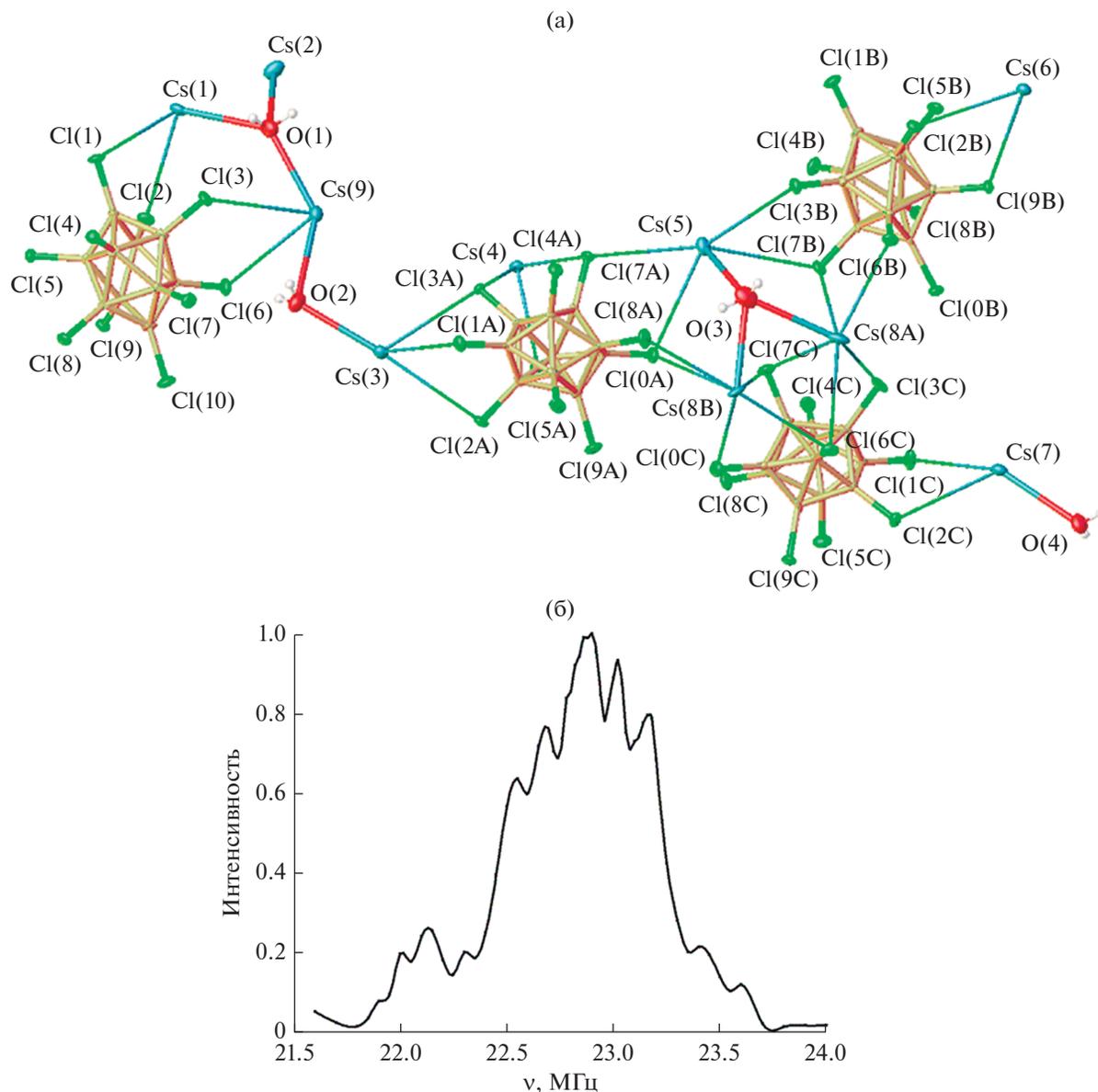


Рис. 4. Строение (а) и спектр ЯКР ^{35}Cl при 19 К (б) соли $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В [48] описан синтез и строение солей $[\text{C}_n\text{Mim}]_2-[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($[\text{C}_n\text{Mim}]^+ = (1\text{-алкил-3-метилимидазолий}; n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18)$), изучены их термические свойства и показано, что соли обладают низкими температурами плавления. Показана возможность получения ионных жидкостей на основе полученных соединений.

Катионно-анионные соединения с комплексными катионами

В качестве катионов в соединениях с перхлорированным борным кластером могут выступать катионные комплексы металлов с присутствующими в реакционном растворе органическими лиган-

дами или молекулами растворителей. При этом кластерные анионы бора находятся во внешней сфере комплексов, участвуя в образовании невалентных взаимодействий.

Комплексы железа(II). В реакциях комплексообразования железа(II) с анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в присутствии органических лигандов установлено, что независимо от используемого растворителя и соотношения реагентов ($\text{Fe} : \text{L} = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$) образуются *трис*-хелатные комплексы $[\text{FeL}_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{L} = \text{Вир}, \text{Phen}$) [43], образование последних объясняется высокой устойчивостью *трис*-хелатных катионных комплексов $[\text{FeL}_3]^{2+}$ в реакционном растворе.

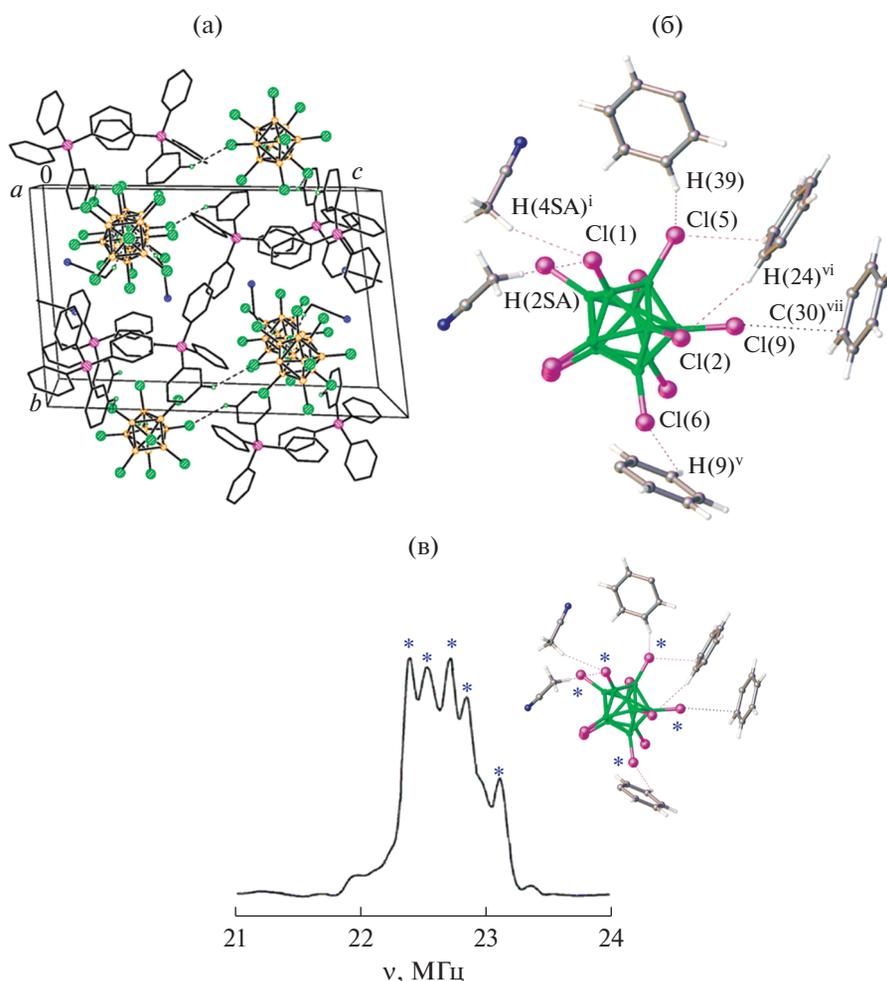
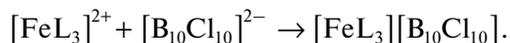
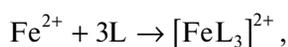


Рис. 5. Строение соединения $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$: фрагмент структуры (а), окружение борного кластера (б); спектр ЯКР ^{35}Cl (в). Значок * показывает контакты, отражающиеся в спектре ЯКР ^{35}Cl .



Из реакционных растворов *трис*-хелатные комплексы общей формулы $[\text{FeL}_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ выделяются в виде сольватов с молекулами растворителей, содержащихся в реакционной смеси (H_2O , CH_3CN , DMF). Ряд сольватов охарактеризован методом РСА, их строение представлено на рис. 7. Согласно полученным данным, соединения построены из катионных комплексов $[\text{FeL}_3]^{2+}$, кластерных анионов бора и молекул растворителя. Комплекс $[\text{Fe}(\text{Віру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 7б) содержит три кристаллографически независимых катионных комплекса железа(II) и три кластерных аниона бора; в комплексе $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 0.88\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7в) одна из трех координированных молекул Phen разупорядочена по трем позициям. Кластерные анионы бора во всех соединениях формируют внешнюю

сферу комплексов. Увеличение избытка лиганда по отношению к металлу приводит к образованию клатрата $[\text{Fe}(\text{Віру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{Віру} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 7г), в котором молекула Віру внедряется в структуру кристалла.

В [49] описан синтез и строение комплексов железа $\text{Cat}[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, где $\text{Cat} = [\text{Fe}(\text{HTrz})_3]^{2+}$ ($\text{HTrz} = 1,2,4$ -триазол), $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3]^{2+}$ ($\text{NH}_2\text{Trz} = 4$ -амино-1,2,4-триазол) и $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{Pz})_3)_2]^{2+}$ ($\text{HC}(\text{Pz})_3 = \text{трис}(\text{пиразол-1-ил})\text{метан}$), изучены их ИК-, EXAFS-спектры и ЭСП, а также статическая магнитная восприимчивость в области 78–500 К. Показано, что комплексы с $[\text{Cat}] = [\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3]^{2+}$ в рассматриваемом интервале температур остаются в высокоспиновом состоянии, тогда как в спектре низкоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{Pz})_3)_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ наблюдается неполный спиновый переход и соединение разлагается при нагревании выше 440 К.

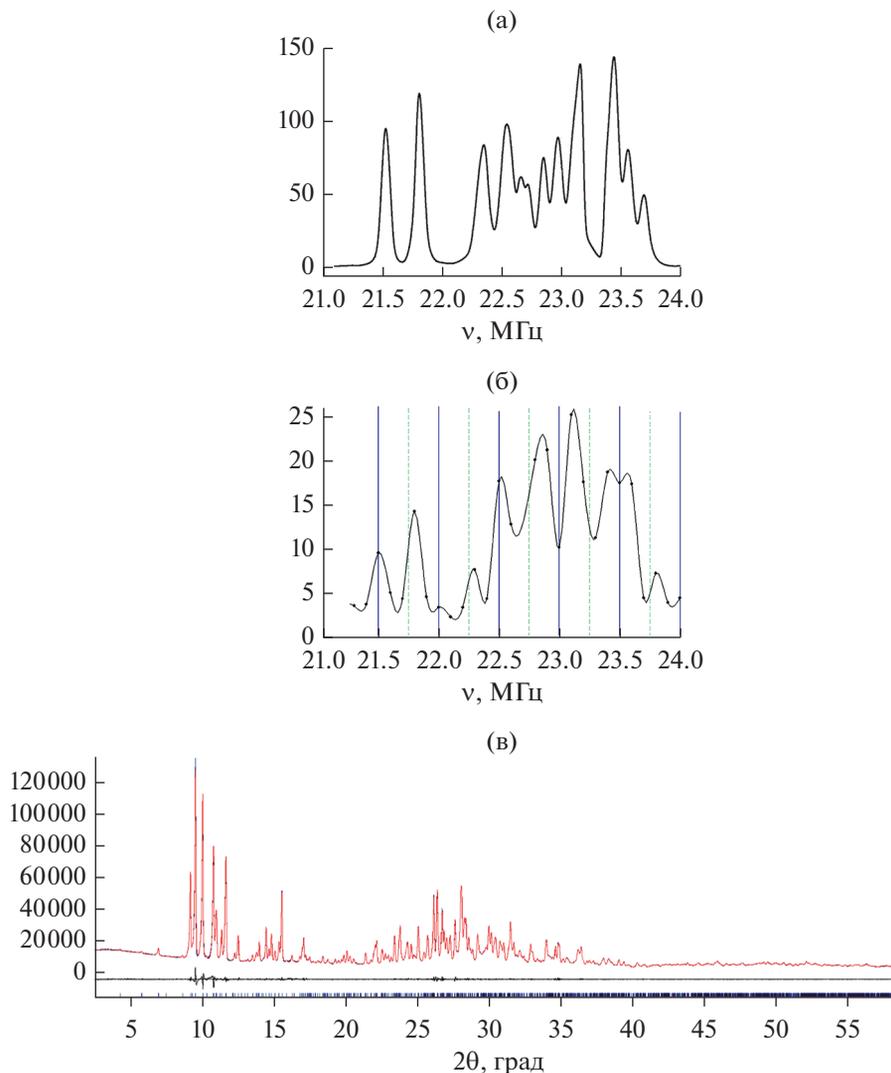
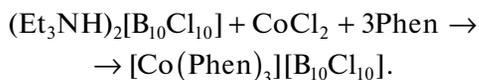


Рис. 6. Спектр ЯКР ^{35}Cl соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при 19 (а) и 77 К (б); рентгенограмма соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (в).

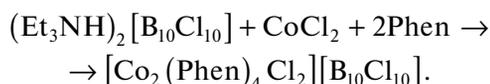
Комплексы кобальта(II). При проведении реакций комплексообразования кобальта(II) в присутствии органических лигандов L, в отличие от комплексов железа(II), установлено влияние соотношения компонентов реакции (металл : лиганд) на состав и строение конечных продуктов реакций [44].

При взаимодействии хлорида кобальта с $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и трехкратным избытком Phen или Viру в CH_3CN или DMF выделяется *трис*-хелатный комплекс $[\text{CoL}_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ желтого цвета. Реакция протекает согласно схеме:



Строение комплекса $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ представлено на рис. 8. Комплекс состоит из комплексных катионов $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. Кластерные анионы бора формируют внешнюю сферу соединения.

В тех же условиях двукратный избыток лиганда Phen по отношению к кобальту приводит к образованию биядерного комплекса кобальта(II) с атомами хлора в качестве мостиковых лигандов $[\text{Co}_2(\text{Phen})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [44] (рис. 9). Комплекс выпадает из реакционного раствора в виде кристаллов розового цвета согласно схеме:



В биядерном комплексе $[(\text{Phen})_2\text{Co}(\text{Cl}_2)\text{Co}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ атомы кобальта находятся в октаэдрическом окружении, образованном двумя молекулами фенантролина и атомами хлора, которые соединяют атомы кобальта между собой. Кластерный анион бора находится во внешней сфере.

В качестве лигандов в образовании комплексных катионов могут принимать участие молекулы растворителей. Этот факт стоит принимать во

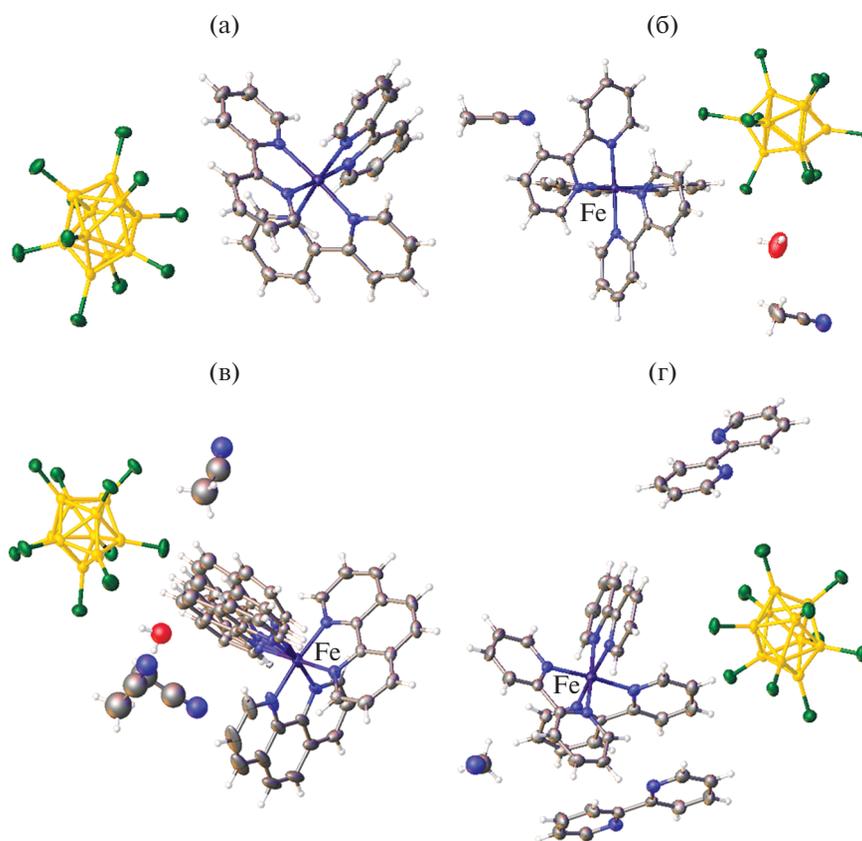


Рис. 7. Строение комплексов $[\text{Fe}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (а) (молекула CH_3CN не показана), $[\text{Fe}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б), $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 0.88 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.12 \text{H}_2\text{O}$ (в), $[\text{Fe}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2 \text{Viру} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (г).

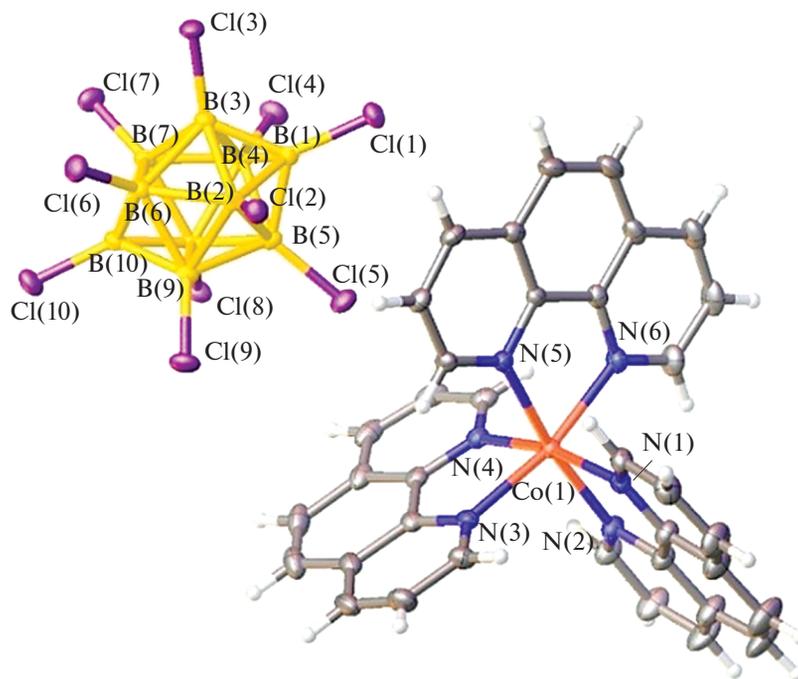


Рис. 8. Строение комплекса $[\text{Co}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Молекулы растворителя не показаны.

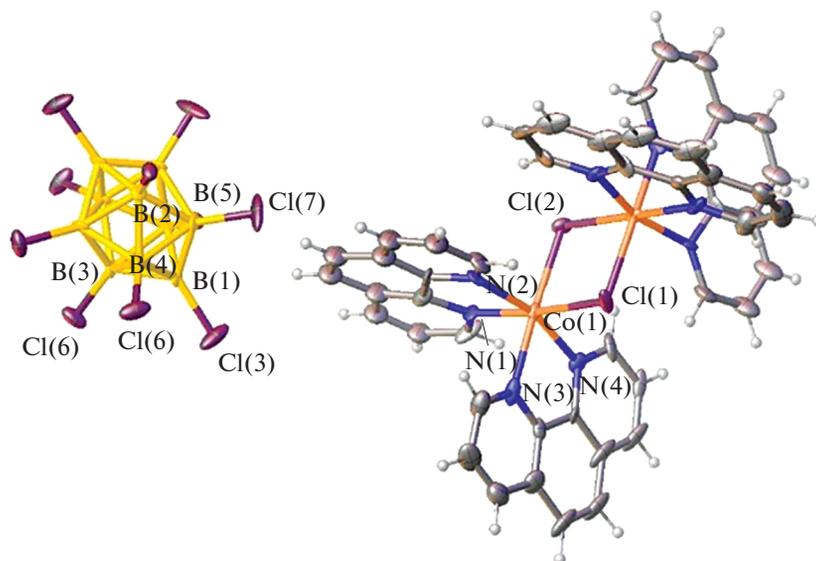
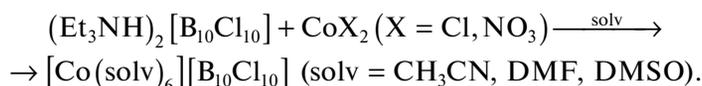


Рис. 9. Строение $[\text{Co}_2(\text{Phen})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Молекулы растворителей не показаны.

внимание при проведении реакций комплексообразования в растворах: большее сродство металла-комплексобразователя к молекулам растворителя может приводить к тому, что присутствующий лиганд останется непрореагировавшим. Комплексы общей формулы

$[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{CH}_3\text{CN}$, DMF, DMSO) описаны в [50]. Они образуются в виде малорастворимых форм при взаимодействии $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ с хлоридом кобальта CoCl_2 или нитратом кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в соответствующих растворителях:



Строение соединений $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ установлено методом РСА (рис. 10) [50]. Кристаллы комплексов построены из катионов $[\text{Co}(\text{solv})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. Молекулы диметилформамида в катионном комплексе кобальта(II) разупорядочены, на рис. 10б представлено одно из их положений.

Комплексы кобальта изучены методом ЭПР-спектроскопии. Спектры высокоспиновых ионов кобальта в октаэдрическом окружении представляют собой нерасщепленную линию эффективного спина $S = 1/2$ с изотропным g -фактором 4.33. Однако в исследованных соединениях октаэдрическое окружение искажено, поэтому наблюдается ромбически расщепленная линия эффективного спина $S_{\text{эфф}} = 1/2$. Наиболее близкая к октаэдру структура наблюдается у соединения $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [50] (рис. 11).

В [51] описан синтез и строение псевдоклатрохелатного комплекса кобальта $[\text{Co}-(\text{PzOx})_3-(\text{BC}_6\text{H}_5)\text{DMF}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Соединение получено при взаимодействии 2-ацетилпиразолоксима PzOxH и фенолборной кислоты с вышеописанным ком-

плексом $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Согласно данным РСА, соединение содержит два независимых катиона кобальта(II) в высокоспиновом состоянии $[\text{Co}-(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)\text{DMF}]^+$ ($\text{Co}-\text{N}$ 2.115(4)–2.198(3) Å), анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, сольватные молекулы бензола и дихлорметана и две молекулы DMF, которые связаны с моношапочными *трис*-пиразолоксиматными лигандами с помощью водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ (рис. 12). Описаны данные магнитной восприимчивости соединения; обнаружено, что соединение демонстрирует высокую магнитную анизотропию. Результаты магнитометрических исследований в переменном магнитном поле позволяют предположить, что данный комплекс проявляет свойства молекулярного магнита с эффективным барьером перемагничивания $\sim 130 \text{ см}^{-1}$.

Комплексы никеля(II). Комплексы никеля(II) $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [50], аналогичные вышеописанным комплексам кобальта(II), образуются при взаимодействии солей $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и хлорида или нитрата никеля в DMF или DMSO соответственно.

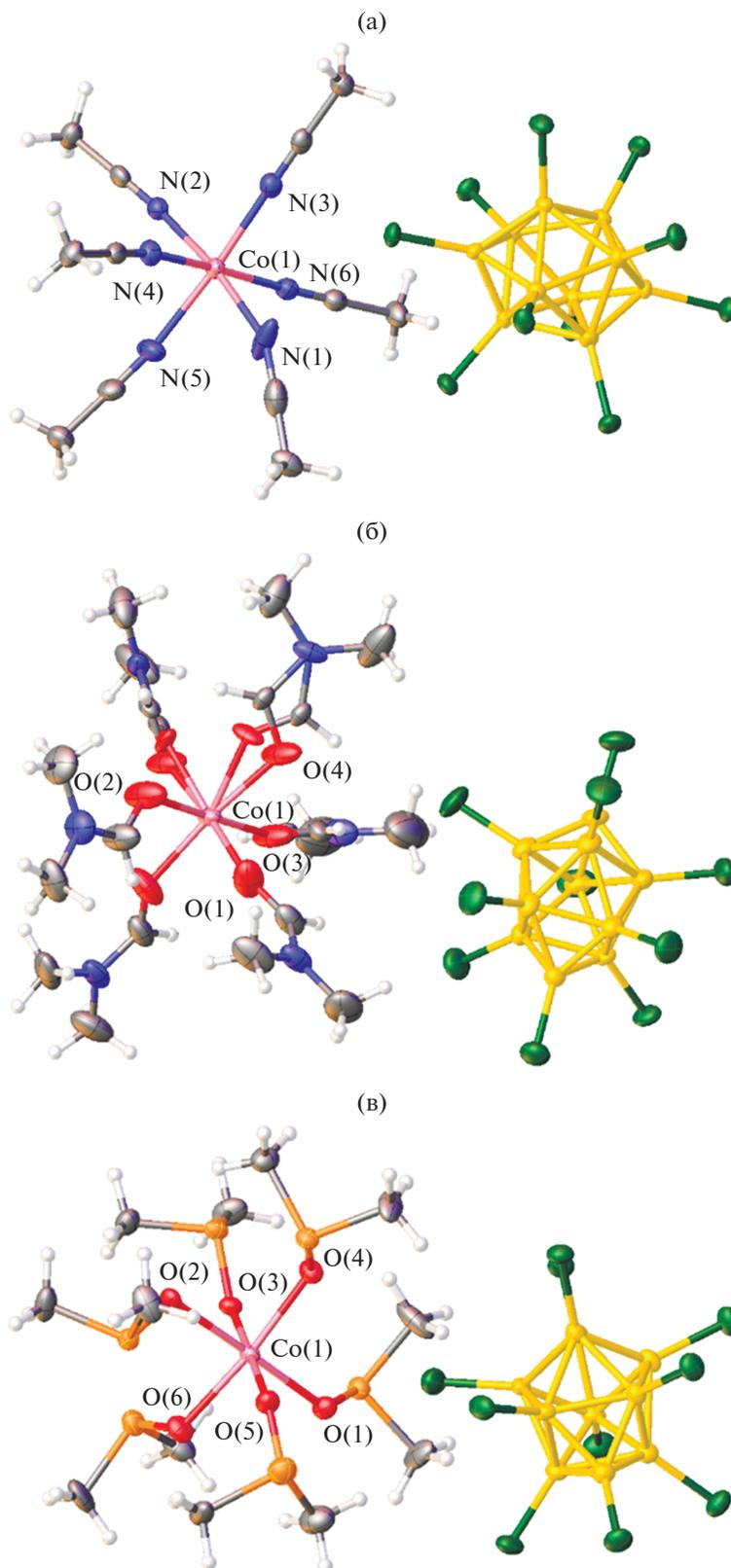


Рис. 10. Фрагмент структуры $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (solv = CH_3CN (а), DMF (б), DMSO (в)).

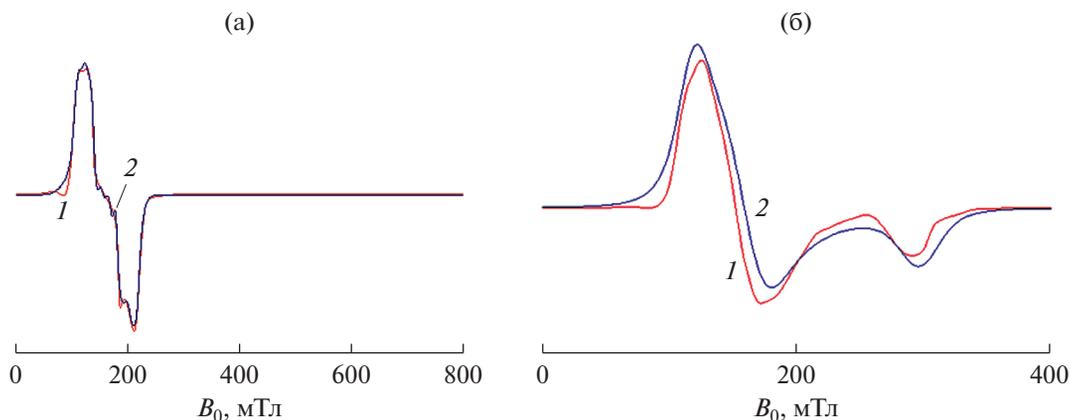
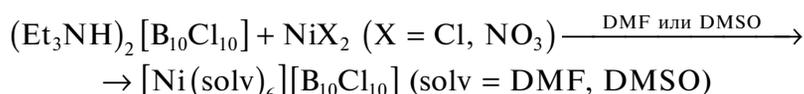
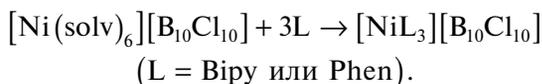


Рис. 11. а – спектр ЭПР порошка $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при $T = 4.5$ К: эксперимент (1), симуляция с параметрами СГ (2) ($g_z = 4.108$, $g_x = 4.052$, $g_y = 4.201$, $A = 2.852 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $B = 2.055 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $C = 1.072 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$); б – спектр ЭПР порошка $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при $T = 8$ К: эксперимент (1), симуляция с параметрами СГ: $g_z = 5.61$, $g_x = 4.20$, $g_y = 2.26$ (2).



В ИК-спектрах комплексов $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ присутствуют полосы, отвечающие соответствующим валентным колебаниям координированных молекул растворителя (см^{-1}): при $\sim 1640 \text{ v}(\text{CO})$ (DMF); $\sim 1004 \text{ v}(\text{SO})$ (DMSO). В спектре $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ присутствуют две полосы, обусловленные валентными колебаниями $\text{v}(\text{BCl})$ апикальных и экваториальных групп $\text{B}-\text{Cl}$ с максимумами при 1015 и 1157 см^{-1} соответственно. Строение комплекса $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ представлено на рис. 13а.

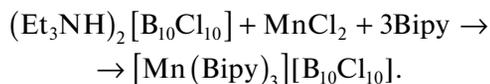
Образование *трис*-хелатных комплексов никеля(II) с азагетероциклическими лигандами L и кластерными анионами бора $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ общей формулы $[\text{NiL}_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (L = Bipy, Phen) описано в [50]. Соединения образуются при взаимодействии вышеописанных комплексов $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ с лигандами L в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ или $\text{DMF}-\text{H}_2\text{O}$ согласно схеме:



Полученные соединения получены в виде сольватов из соответствующих реакционных растворов. Целевые соединения могут быть синтезированы в результате твердофазного синтеза в ходе механоактивации твердых компонентов реакции [50]. Методом РСА установлена структура кристаллов $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMF}$. Соединение по-

строено из комплексных катионов $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. В комплексных катионах три бидентатно координированных лиганда расположены в приблизительно взаимно перпендикулярных плоскостях, образуя искаженное октаэдрическое окружение атома Ni (рис. 13б).

Комплексы марганца(II). Однотипность поведения солей марганца(II) солям кобальта(II) в реакциях комплексообразования с азагетероциклическими лигандами и анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ была показана в [52]. Так, в случае трехкратного избытка лиганда Bipy по отношению к металлу выделяется комплекс $[\text{Mn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [52]. Ввиду хорошей растворимости исходных реагентов в органических растворителях реакцию проводили в DMF или CH_3CN :



Методом РСА изучено строение $[\text{Mn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Комплекс состоит из комплексных катионов $[\text{Mn}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ и перхлорированных анионов бора. Строение соединения представлено на рис. 14а.

Снижение соотношения металл : лиганд до значений 1 : 2, как и в случае с кобальтом(II), приводит к выделению биядерного катионного комплекса марганца(II) с мостиковыми атомами хлора [52]:

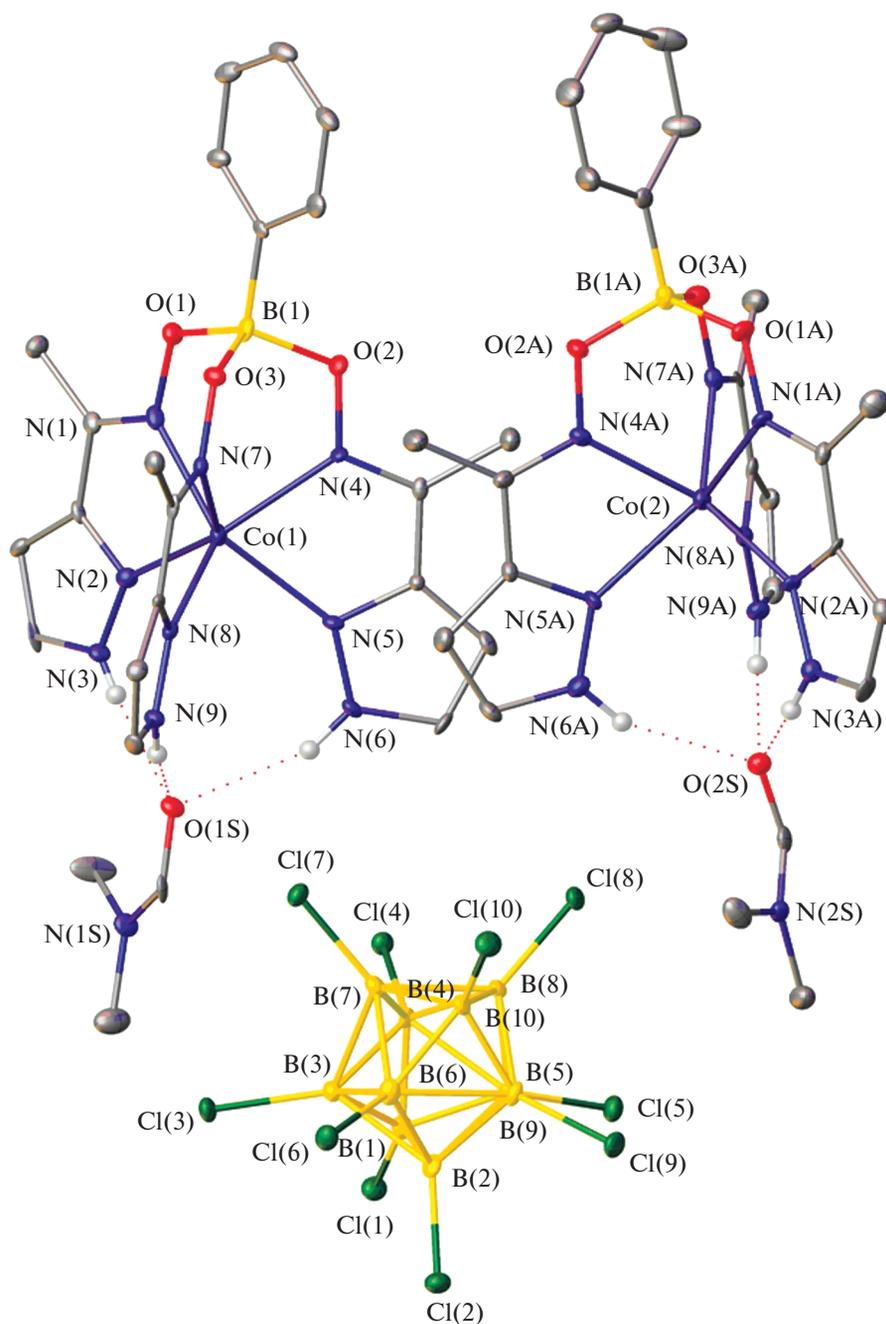
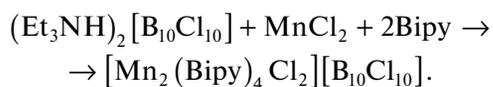


Рис. 12. Строение псевдоклатрохелата $[\text{Co}-(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)\text{DMF}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.



Близость окраски моно- и биядерного комплексов марганца(II) (кристаллы $[\text{Mn}(\text{Виру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ярко-желтые, $[\text{Mn}_2(\text{Виру})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ лимонно-желтые), а также однотипность их ИК-спектров (присутствие полосы валентных колебаний $\nu(\text{B}-\text{Cl})$ при 1158 и 1004 cm^{-1}) не позволили авторам различить два комплекса марганца на первом этапе ис-

следования. Различный состав комплексов был определен на основании данных элементного анализа и впоследствии подтвержден методом РСА. Строение комплекса $[\text{Mn}_2(\text{Виру})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ представлено на рис. 146.

Комплексы меди(II). В ходе реакций комплексообразования сульфата меди(II) в присутствии трехкратного избытка лиганда Виру в ацетонитриле образуется *трис*-хелатный комплекс $[\text{Cu}(\text{Виру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [53].

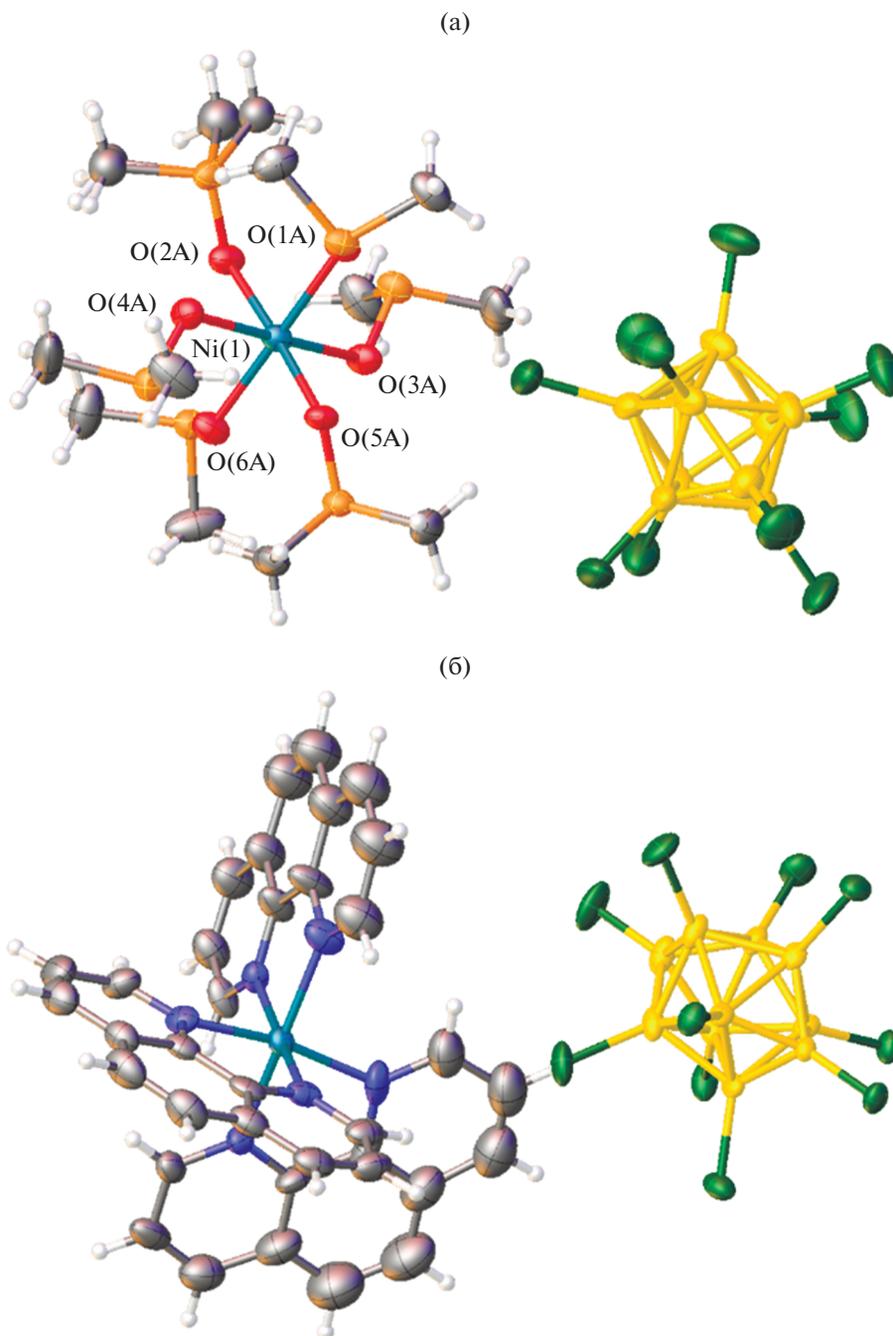


Рис. 13. Строение комплексов никеля: $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (а), $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{DMF}$ (б). Молекулы растворителей не показаны.



Методом РСА установлено, что в соединении $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ присутствуют по два кристаллографически неэквивалентных комплексных катиона $[\text{Cu}(\text{Bipy})_3]^{2+}$, анио-

на $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и четыре молекулы ацетонитрила (рис. 15а). Перхлорированный анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ выполняет роль противоиона. Как и в других соединениях с анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, ряд специ-

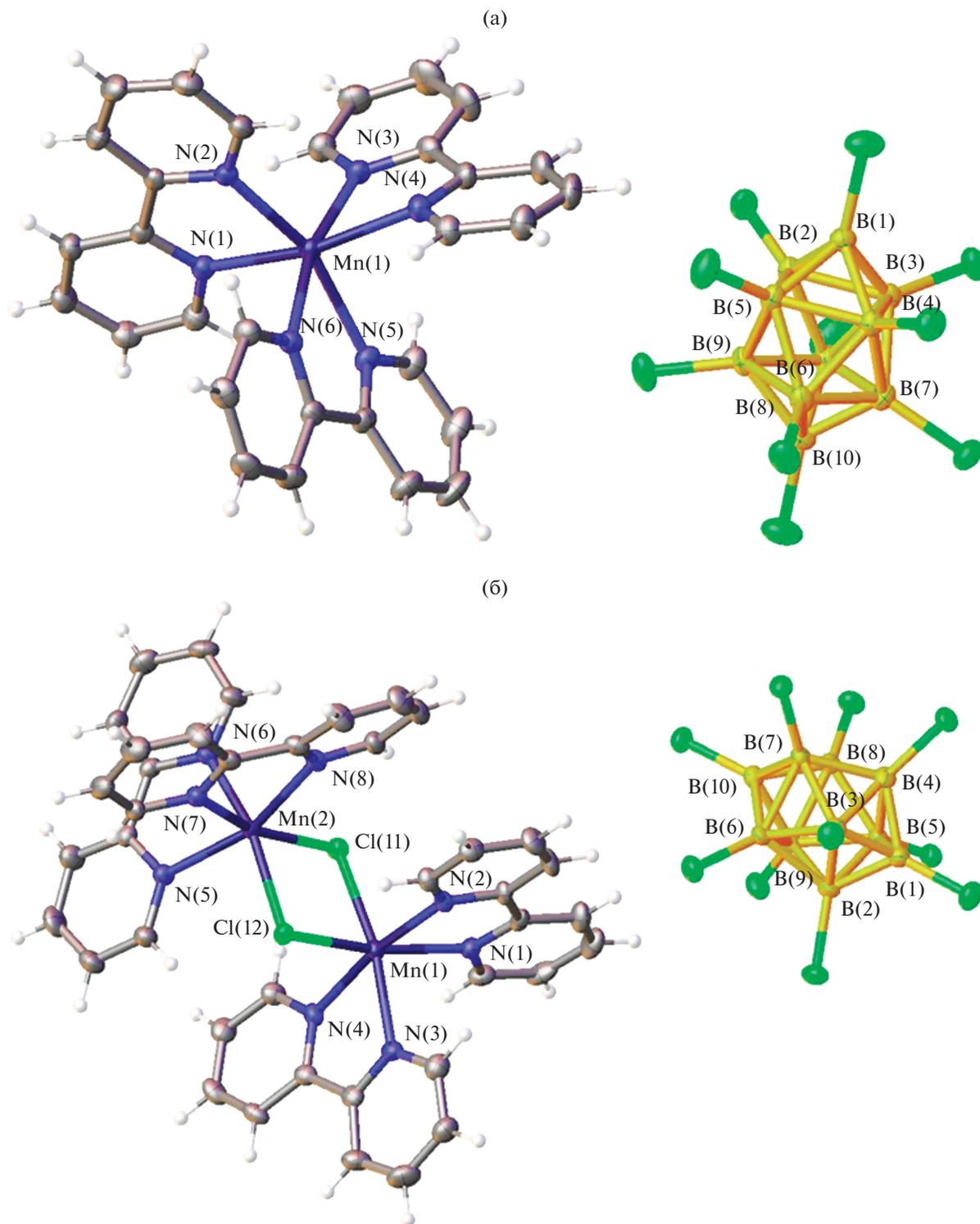


Рис. 14. Строение $[\text{Mn}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (а) и $[\text{Mn}_2(\text{Viру})_4\text{Cl}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (б) (молекулы ацетонитрила не показаны).

фических взаимодействий $\text{Cl}\dots\text{H}$ был установлен на основании полученных структурных данных.

Увеличение содержания в реакционном растворе органического лиганда приводит к формированию кокристалла $[\text{Cu}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{Viру}$ [53]:

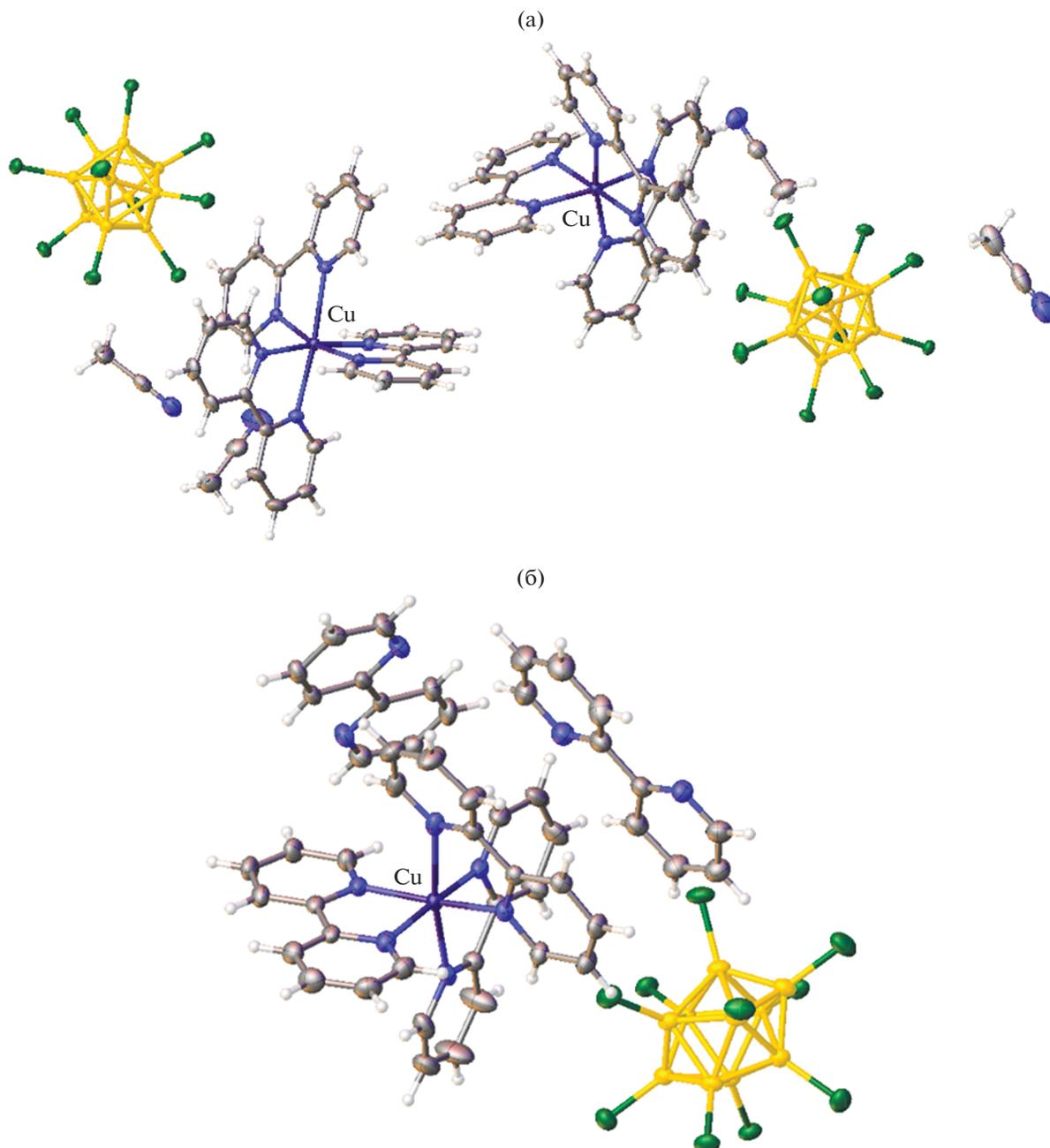


Рис. 15. Строение $[\text{Cu}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (а) и $[\text{Cu}(\text{Viру})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{Viру}$ (б).



Строение соединения установлено методом РСА (рис. 15б). Соединение построено из катионов $[\text{Cu}(\text{Viру})_3]^{2+}$, анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и двух молекул Viру.

Как оказалось, природа лиганда и противоиона в солях меди(II) оказывают существенное

влияние на ход реакции комплексообразования, а также состав и строение конечных продуктов. В [53] изучена реакция взаимодействия водных растворов ацетата меди(II) и аммиака с анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. К реакционному раствору, содержаще-

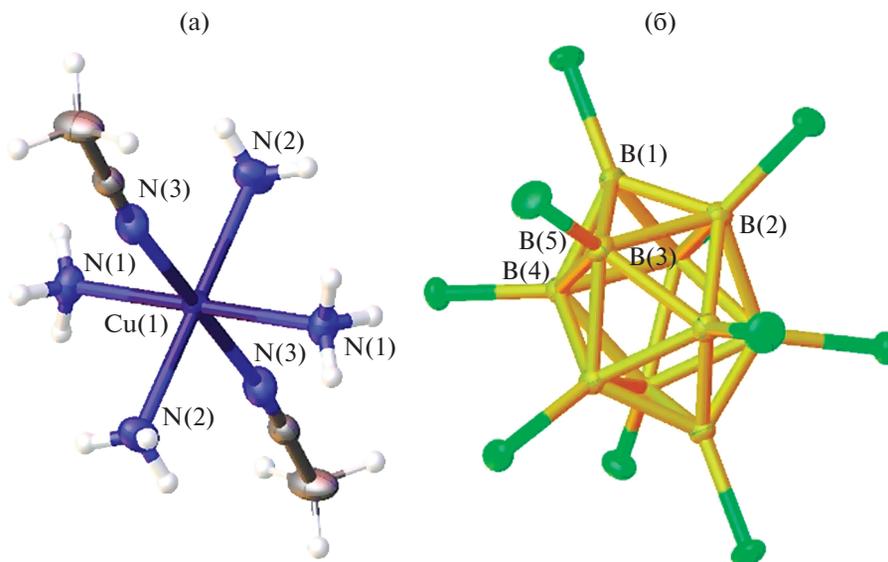
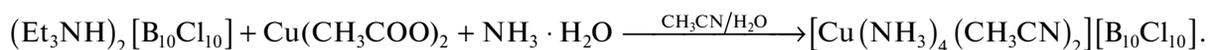


Рис. 16. Строение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

му ацетат меди(II) и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, добавляли раствор соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ в ацетонитриле. В результате изотермического упаривания на воздухе

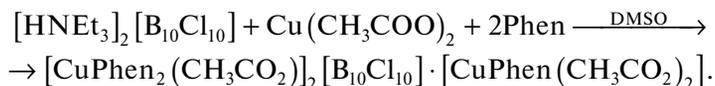
из реакционного раствора были выделены кристаллы смешанолигандного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.



В комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, согласно данным РСА (рис. 16), атом меди находится в плоскоквадратном окружении, которое формируют атомы азота четырех молекул аммиака. Два атома азота молекул ацетонитрила достраивают координационную сферу меди(II) до искаженного октаэдра, вытянутого в аксиальном направлении.

Декалор-клозо-декаборатный анион находится во внешней сфере.

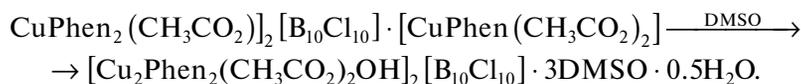
Взаимодействие ацетата меди(II) с 1,10-фенантролином в присутствии $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ в DMSO носит принципиально иной характер. Первоначально происходит формирование кокристалла $[\text{CuPhen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot [\text{CuPhen}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ [54]:



По данным РСА, кокристалл $[\text{CuPhen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot [\text{CuPhen}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ состоит из катионных комплексов $[\text{CuPhen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^+$, анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и нейтральных комплексов $[\text{CuPhen}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$. Строение комплексов меди, входящих в состав соединения, представлено на рис. 17. Оба ком-

плекса меди(II), нейтральный и катионный, являются моноядерными.

Длительное кипячение полученного соединения в DMSO приводит к выделению комплексного катиона с тремя мостиковыми группами – двумя ацетатными и гидроксо-группой [54]:



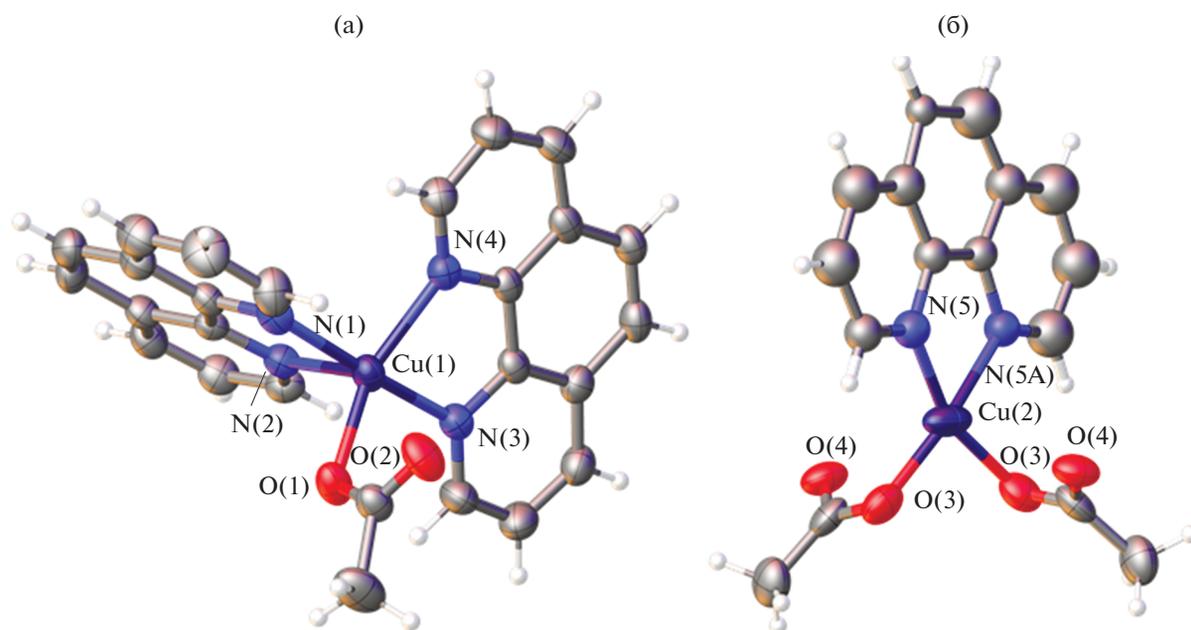


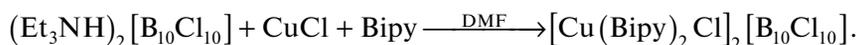
Рис. 17. Строение комплексов меди в составе соединения $[\text{CuPhen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot [\text{CuPhen}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$.

Согласно данным РСА (рис. 18а), атомы меди в биядерном катионном комплексе $[\text{Cu}_2\text{Phen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{OH}]^+$ связаны двумя атомами кислорода от двух ацетатных мостиков и атомом кислорода гидроксигруппы. Достаточно короткое расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в димере составляет $3.234(2)$ Å, угол CuOCu равен $116.1(3)^\circ$.

Соединение $[\text{Cu}_2\text{Phen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{OH}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ было изучено методами спектроскопии ЯКР ^{35}Cl - и ЭПР [54] (рис. 18б, 18в). Спектры ЭПР при $T = 293$ К представляют собой плохо разрешенные спектры в параллельной и перпендикулярной ориентации g -тензора. Несмотря на содержание в комплексе двух атомов меди, связанных тремя цепочками, в спектрах отсутствуют признаки наличия обменных взаимодействий между атомами металла, а именно отсутствует “запрещенный” переход в половинном магнитном поле и уширение линий в центральной части спектра. Спектры ЭПР характерны для мономерных комплексов меди со спином $S = 1/2$.

Среди реакций комплексообразования металлов $\text{M}(\text{II})$, имеющих несколько устойчивых степеней окисления и представленных в данном обзоре, отметим, что взаимодействие с солями меди(I) сопровождается окислительно-восстановительными превращениями.

При использовании в качестве исходного реагента хлорида меди(I) установлено, что реакция комплексообразования в присутствии азагетероциклического лиганда Vipy сопровождается окислением меди(I) до меди(II) под действием кислорода воздуха и образованием в качестве конечного продукта комплекса меди(II) [54]. При добавлении раствора Vipy в DMF к реакционному раствору, содержащему CuCl и $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ в том же растворителе, мгновенно выпадает осадок, представляющий собой мооядерный смешанолигандный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [54]:



Перекристаллизация осадка из DMF привела к получению монокристаллов соединения $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$, строение которых представлено на рис. 19. Согласно РСА, соединение содержит комплексный катион $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2\text{Cl}]^+$, кластерный анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и две молекулы DMF.

Изучены кристаллические структуры аквакомплексов меди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [55] и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [56], образующиеся при нейтрализации основного карбоната меди(II) кислотой $[(\text{H}_3\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$:

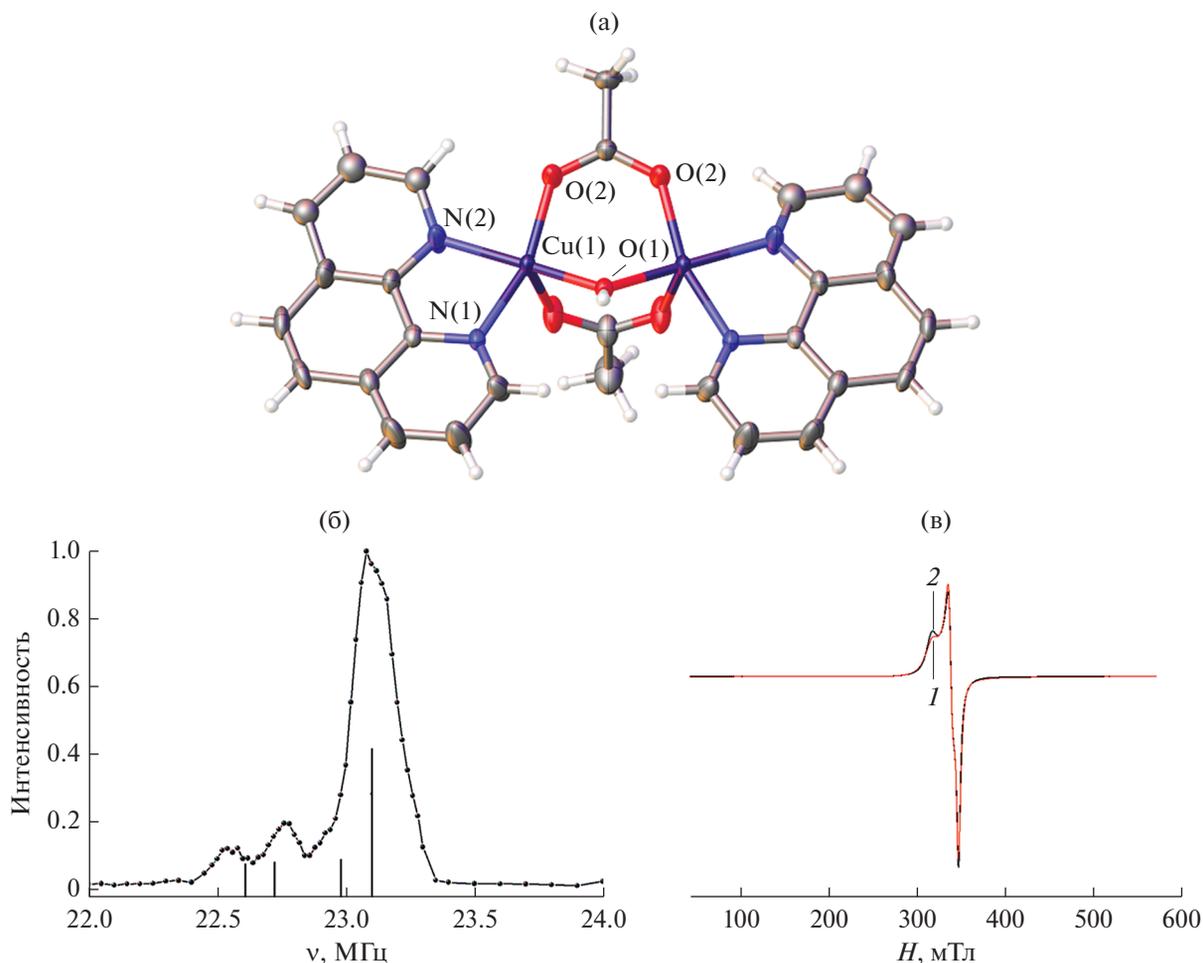
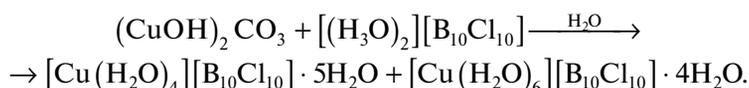
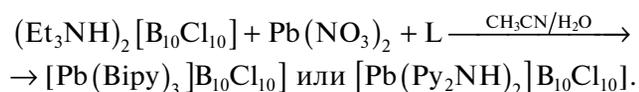


Рис. 18. Строение катионной части (а), спектр ЯКР ^{35}Cl при 4.2 К (б) и экспериментальный (1) и теоретический (2) ЭПР-спектры поликристаллического образца при $T = 293$ К ($g_z = 2.239$; $g_x = 2.037$; $g_y = 2.093$) (в) комплекса $[\text{Cu}_2\text{Phen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{OH}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.



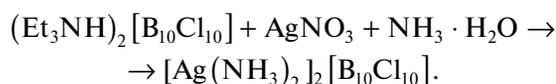
Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ построен из октаэдров $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые связаны сольватными молекулами воды в бесконечные цепи, между которыми расположены кластерные анионы бора.

Комплексы свинца(II). В [57] описан синтез комплексов свинца(II) с 2,2'-бипиридилем и 2,2'-бипиридиламином $[\text{Pb}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Pb}(\text{Py}_2\text{NH})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Соединения были синтезированы при взаимодействии соли *клозо*-декаборатного аниона, нитрата свинца и лиганда L (L = Bipy, BPA) согласно схеме:



Согласно данным ИК-спектроскопии, лиганды образуют внутреннюю координационную сферу атома свинца(II).

Комплексы серебра(I). В [47] изучены реакции комплексообразования серебра(I) в присутствии аммиака и получен комплекс серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, в котором атом металла координирует две молекулы аммиака, а анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ расположен во внешней сфере. Для получения соединения к водному раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и AgNO_3 добавляли водный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



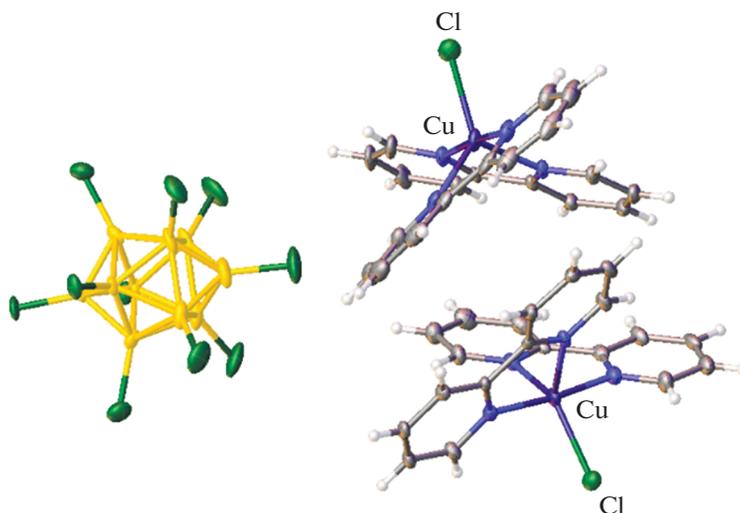
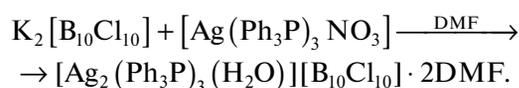


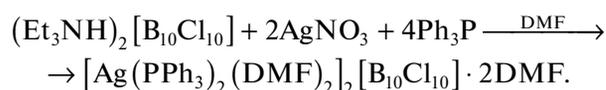
Рис. 19. Строение $[\text{Cu}(\text{Виру})_2\text{Cl}]_2[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ (показан один из двух катионов) и $[\text{Cu}(\text{Виру})_2\text{Cl}]_2[\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ (6) (молекулы DMF не показаны).

Из реакционного раствора выпадали крупные игольчатые кристаллы соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Согласно данным РСА (рис. 20а, 20б), катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ практически линейный, угол N-Ag-N составляет 178.9° . Расстояния Ag-Cl в структуре находятся в интервале $3.257\text{--}3.464 \text{ \AA}$. Изучение данных РСА показывает, что для каждого атома хлора можно предполагать наличие специфических взаимодействий $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ ($<2.95 \text{ \AA}$) и $\text{Ag}\dots\text{Cl}$ ($<3.5 \text{ \AA}$). Между тем в спектре ЯКР ^{35}Cl (рис. 20в) присутствуют всего три сигнала, что указывает на малое число специфических взаимодействий, вносящих вклад в градиент атома хлора.

При проведении реакций комплексообразования серебра(I) в присутствии трифенилфосфина (Ph_3P) установлено, что строение катионного комплекса серебра зависит от природы исходных реагентов и их соотношения $\text{Ag} : \text{Ph}_3\text{P}$. Соединение $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ образуется при взаимодействии $\text{K}_2[\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и предварительно полученного комплекса серебра(I) $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NO}_3]$ в $\text{H}_2\text{O-DMF}$. В этом соединении атом серебра координирует три молекулы трифенилфосфина и молекулу воды (рис. 21а) [58]:



В случае использования в качестве исходных реагентов нитрата серебра(I) и свободного лиганда Ph_3P и при соотношении реагентов $\text{Ag} : \text{Ph}_3\text{P} = 1 : 2$ из реакционного раствора был выделен комплекс $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})_2][\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ (рис. 21б) [58]:



Анализируя полученные результаты, авторы [58] полагают, что формирование конечного координационного полиэдра металла определяется координационным окружением металла в растворе с последующим взаимозамещением лигандов.

Комплексы урана(IV). В [59, 60] изучены аквакомплексы уранила $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Установлено, что внутреннюю сферу уранила образуют молекулы воды, а борные кластеры $[\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ находятся во внешней сфере и не взаимодействуют с уранильной группой. Авторами [61] описан синтез и строение аналогичного комплекса с диметилсульфоксидом состава $[\text{UO}_2(\text{DMSO})_6][\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНИРОВАННЫМ ДЕКАХЛОР-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Учитывая результаты, описанные выше, очевидно, что проведение реакций комплексообразования металлов с анионом $[\text{В}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в присутствии конкурентоспособных лигандов L приводит, как правило, к образованию соединений с комплексными катионами, в которых перхлорированным анионом отводится лишь роль противоиона. Между тем в литературе известны примеры комплексов серебра(I) с координированным перхлорированным *клозо*-додекаборатным анионом $[\text{В}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ [62, 63] и галогенированными карборанами [64–69].

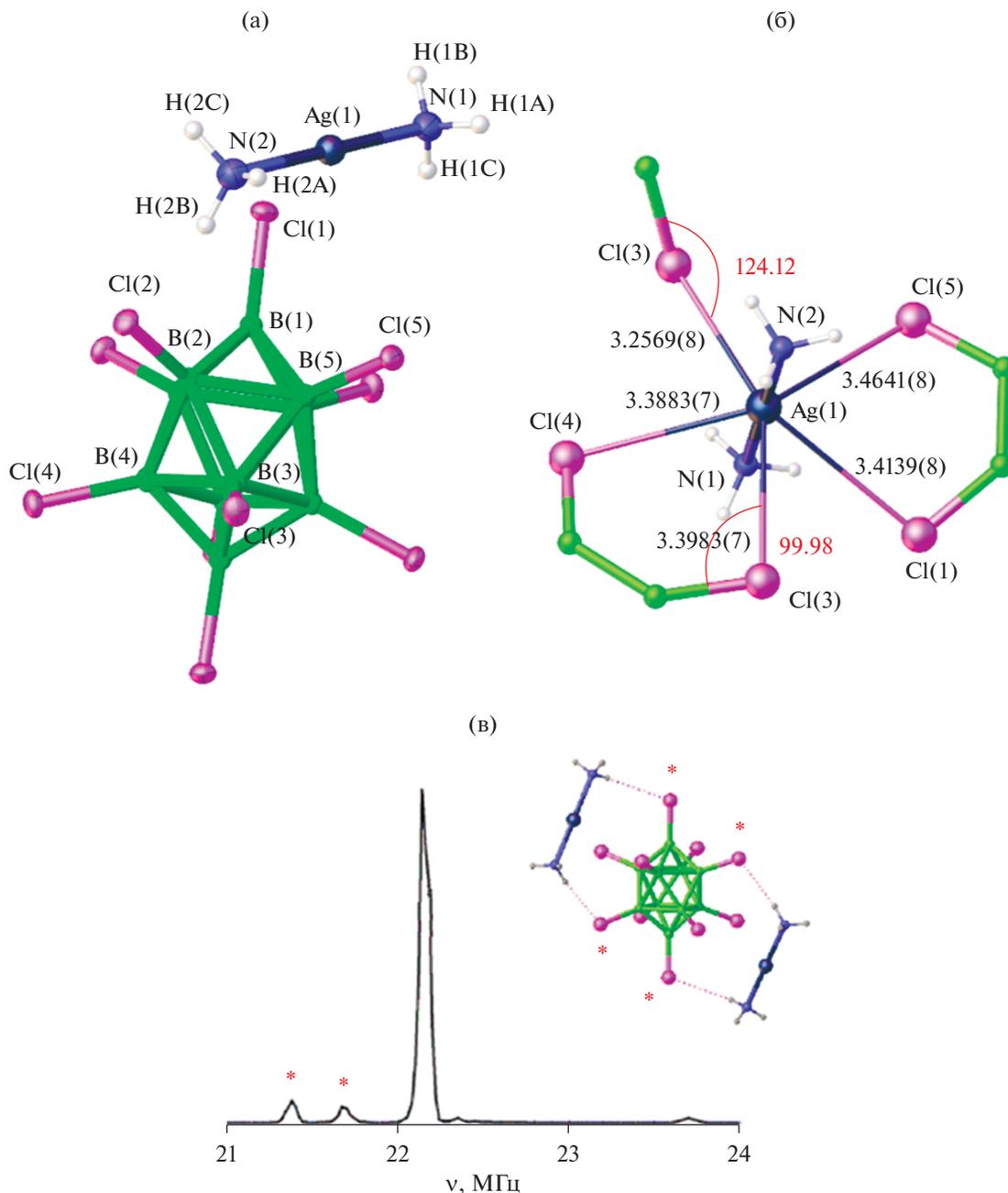


Рис. 20. Строение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$: независимая ячейка (а); окружение атома серебра(I) в структуре (б), спектр ЯКР ^{35}Cl при 19 К (в). Значок * показывает контакты, которые отражаются в ^{35}Cl ЯКР-спектре.

Проведение реакции комплексообразования в отсутствии конкурирующих лигандов показало возможность получения соединений с координированным анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. В [58] описаны синтез и

строение полимерного комплекса $[\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]]_n$. Соединение образуется в водном растворе согласно схеме при взаимодействии соответствующих солей:



Методом РСА определено его строение. В комплексе катион металла координирует три кла-

стерных аниона с образованием пятичленных колец Cl–B–B–Cl–Ag; координационный полиэдр

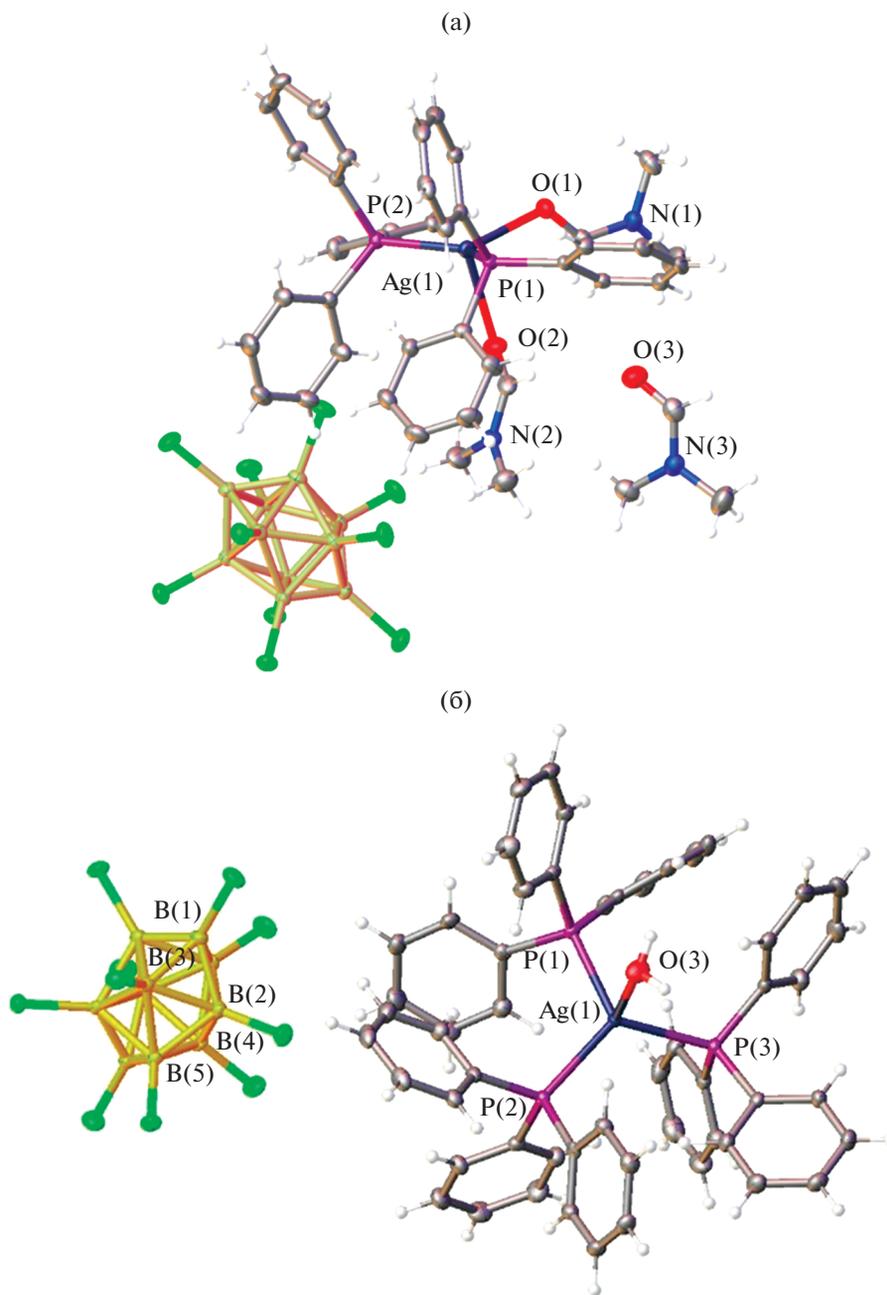
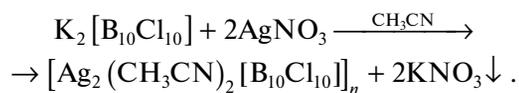


Рис. 21. Строение комплексов серебра(I): $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})_2]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ (а); $[\text{Ag}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{DMF}$ (б).

атома серебра(I) – октаэдр AgCl_6 , расстояния $\text{Ag}—\text{Cl}$ составляют 2.706(1)–2.893(1) Å. В свою очередь, каждый кластерный анион окружен шестью монокатионами. Четыре из них координируют один апикальный и один экваториальный атомы хлора, а два атома серебра взаимодействуют с двумя экваториальными атомами хлора (рис. 22). В результате перечисленных выше взаимодействий формируется координационный полимер.

При проведении аналогичной реакции в ацетонитриле установлена возможность синтеза смешанолигандного комплекса полимерного строения, в котором атом серебра(I) координирует кластерные анионы бора и молекулы растворителя.



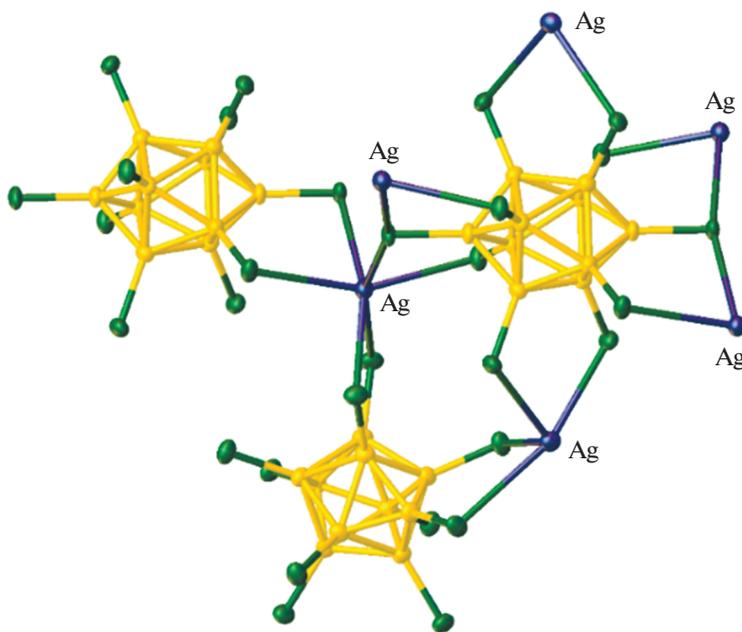


Рис. 22. Фрагмент структуры $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$.

В данной реакции при сливании реагентов мгновенно образуется нитрат калия, который практически количественно выводится из реакционного раствора. Таким образом, в реакционном растворе остаются только катионы серебра, кластерные анионы бора и молекулы растворителя, а изотермическое упаривание раствора приводит к селективному выделению полимерного комплекса $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ [58]. Согласно данным РСА, атом серебра(I) координирует две молекулы

растворителя и два аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с образованием координационного полиэдра AgN_2Cl_4 . Каждый анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ координирован четырьмя атомами металла; в результате образуется трехмерная каркасная структура (рис. 23).

Проведение аналогичной реакции в диметилформамиде приводит к получению полимерного соединения $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ (рис. 24) [58]:



Соединение $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ представляет собой координационный полимер, построенный из анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, атомов серебра(I) и координированных молекул DMF (рис. 24). Два атома серебра(I) стянуты молекулами DMF, расстояние Ag–Ag в кристалле составляет 3.202 Å, длины связей Ag–B находятся в пределах 2.636–2.828 Å. Соединение было изучено методом КР-спектроскопии. Согласно полученным данным, можно предположить о наличии в комплексе связи Ag–Ag [58].

СОЕДИНЕНИЯ С ПЕРХЛОРИРОВАННЫМ АНИОНОМ И ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ $[B_{10}Hal_9R]^{2-}$

В последнее время активно изучается метод синтеза нового класса соединений, содержащих перхлорированный *клого*-декаборатный анион с введенным заместителем R. Для их получения замещенные производные декагидро-*клого*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9R]^-$, содержащие экзополлиэдрическую функциональную группу R, хлорируют, что приводит к замещению всех атомов водорода на атомы галогенов с образованием производных $[B_{10}Hal_9R]^-$.

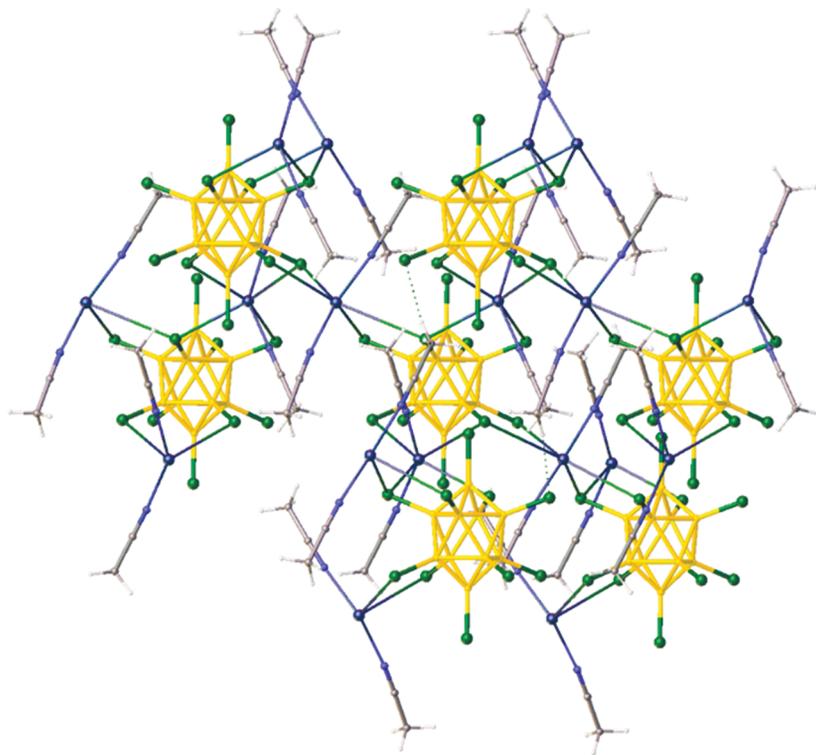


Рис. 23. Фрагмент структуры $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$.

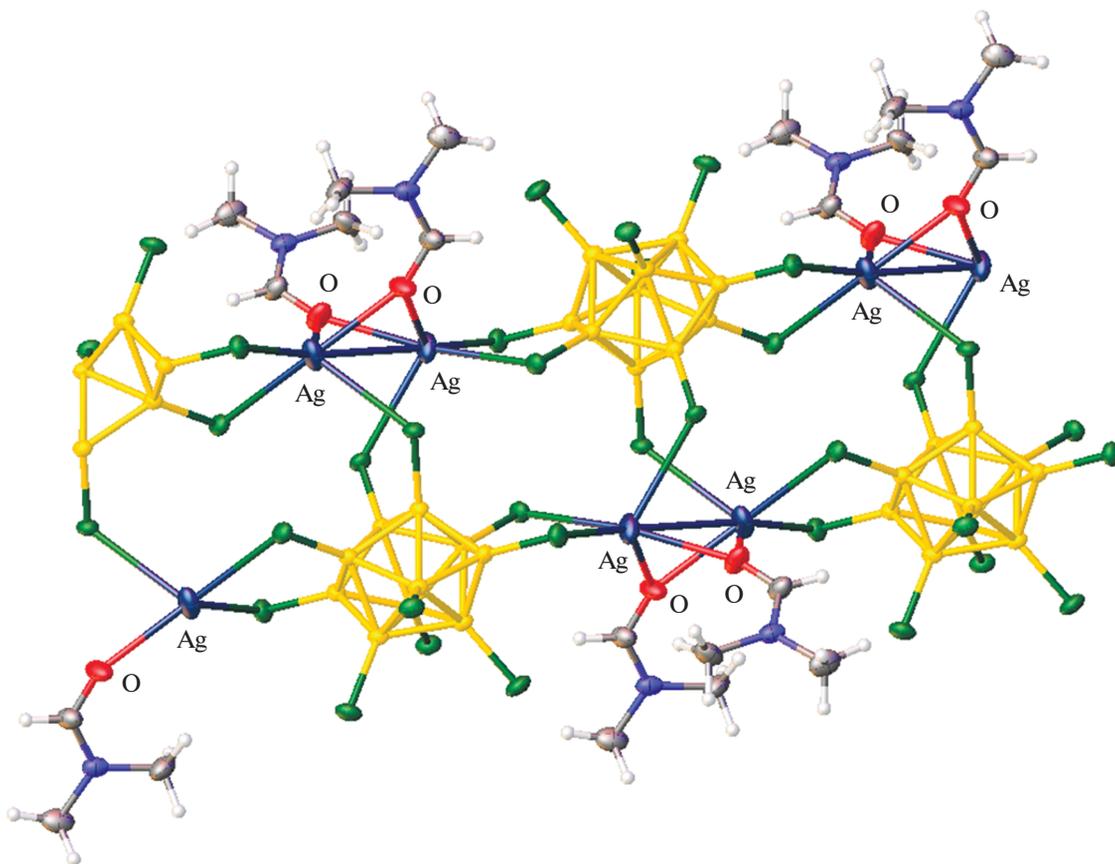
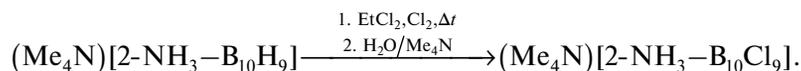


Рис. 24. Фрагмент структуры $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$.

Так, при хлорировании аминозамещенного *клозо*-декаборатного аниона получен нонахлор-

клозо-2-аминодекаборатный анион [70]:



Отметим, что проведение данной реакции в воде приводит к протеканию ряда побочных процессов. При температуре выше 200°C происходит деградация борного кластера; хлорирование при комнатной температуре приводит к получению целого ряда продуктов с различной степенью замещения, содержащих до восьми атомов хлора; более того, обнаружены замещенные производные, содержащие атомы галогена и гидроксогруппы в качестве заместителей. Наилучший способ проведения данной реакции – медленное нагревание суспензии $(\text{Me}_4\text{N})[2\text{-NH}_3\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ в дихлорэтане в избытке хлора при температуре от –78 до 80°C в течении недели. Строение конечного соединения представлено на рис. 25.

Хлорирование аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}((\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ с использованием SO_2Cl_2 привело к синтезу соединения $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}((\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, строение которого представлено на рис. 26 [71]. В структуре соединения кластерные анионы обращены друг к другу экзополіэдрическими заместителями, а анионы $[\text{B}_{10}\text{Cl}_9]^-$ расположены между катионами Bu_4N^+ . Расстояние B–S составляет 1.890(3) Å.

В заключении отметим, что замещенные производные кластерных анионов бора можно фактически рассматривать как кластер металла, который присоединяет к себе “лиганд” – молекулы заме-

стителей. Такую точку зрения высказывал А.А. Пасынский, который много лет работал в ИНЭОС РАН и ИОНХ РАН и всегда проявлял интерес к работам, связанным с химией кластерных анионов бора, и призывал находить аналогии в химическом поведении соединений разных классов [72].

Анализируя литературные данные, описанные в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

1. Для большинства соединений, содержащих перхлорированный анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, можно ожидать наличие вторичных взаимодействий $\text{Cl}\dots\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{C}, \text{O}$) с молекулами растворителей, органическими лигандами и/или органическими катионами. Образование данного вида взаимодействий может быть идентифицировано совокупностью методов спектроскопии ЯКР ^{35}Cl и рентгеноструктурного анализа.

2. В комплексных соединениях металлов $\text{M}(\text{II})$ ($\text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$) в присутствии органических и неорганических лигандов L перхлорированные кластерные анионы бора $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ образуют внешнюю сферу и не участвуют в образовании координационных связей с металлом. В этих соединениях атомы металла координируют лиганды L или молекулы растворителя.

3. Состав и строение соединений с анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ зависит от стабильности катионных комплексов металлов в реакционном растворе. Для $\text{M}(\text{II})$ при трехкратном избытке лигандов L

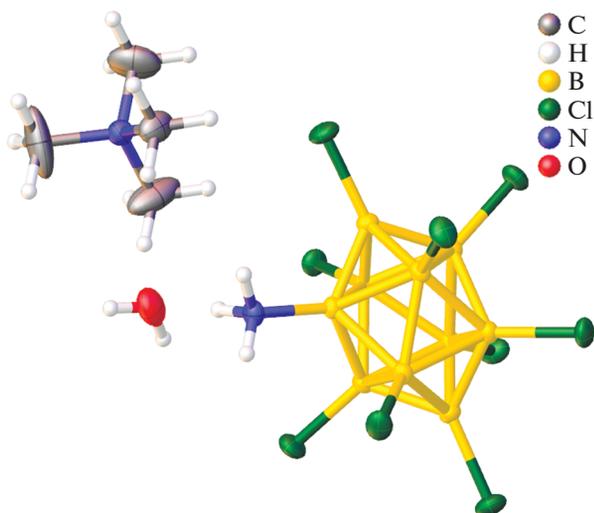


Рис. 25. Молекулярная структура $\text{Me}_4\text{N}[2\text{-NH}_3\text{-B}_{10}\text{Cl}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

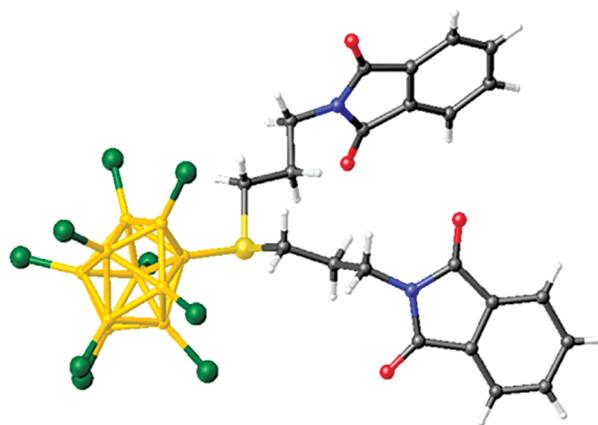


Рис. 26. Молекулярная структура $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}((\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$.

(Bipy, Phen) получены *трис*-хелатные комплексы $[ML_3][B_{10}Cl_{10}]$. Для марганца(II) и кобальта(II) обнаружено, что снижение содержания лиганда L по отношению к металлу приводит к образованию биядерных комплексов $[M_2L_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$.

4. В настоящее время известны первые примеры полимерных комплексов серебра с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Синтез подобных соединений может быть реализован при отсутствии конкурентоспособных объемных лигандов. Выделены и охарактеризованы комплексы $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$, $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ и $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$, которые представляют собой координационные полимеры с трехмерной каркасной структурой.

5. Разработан метод синтеза нового класса соединений на основе пергалогенированного 10-вершинного кластера, которые содержат замещенный *клозо*-декаборатный анион с девятью атомами хлора и введенной функциональной группой $[B_{10}Cl_9R]^-$. Полученные соединения предоставляют новые возможности для изучения химического поведения галогенированных анионов и особенностей строения полученных соединений (участие в невалентных взаимодействиях, координационную способность и т.д.).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muetterties E.L., Knoth W.H.* Polyhedral Boranes. N.Y.: Dekker, 1968.
2. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, 1997.
3. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
4. *Bruce King R.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1119. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>
5. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. <https://doi.org/10.1021/cr0300892>
6. *Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А.* Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 488 с.
7. *Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
8. *Knuth W.H.* Polyamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Pat. USA. № 3354121.
9. *Скачкова В.К., Грачев А.В., Гоева Л.В. и др.* Пат. RU 2550156 C1 (10.05.2015).
10. *Goswami L.N., Ma L., Chakravarty Sh. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1694. <https://doi.org/10.1021/ic3017613>
11. *Plessek J.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269. <https://doi.org/10.1021/cr00010a005>
12. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T.* // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1362. <https://doi.org/10.1023/A:1020942418765>
13. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1433. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
14. *Teixidor F., Viñas C., Demonceau A., Núñez R.* // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305. <https://doi.org/10.1351/pac200375091305>
15. *Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. 68.
16. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
17. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
18. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
19. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystals. 2016. P. 6. Article number 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
20. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
21. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
22. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 495 (*Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 514). <https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
23. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др.* // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 5. С. 726 (*Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 692). <https://doi.org/10.1134/S0022476619050020>
24. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 64. № 3. С. 334 (*Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335). <https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
25. *Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 955. <https://doi.org/10.1134/S003602361908014X>
26. *Knuth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.
27. *Johnson J.W., Brody J.F.* // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 2213.
28. *Preetz W., Srebny H.-G., Marsmann H.C.* // Z. Naturforsch. B. 1984. V. 39. P. 6.
29. *Preetz W., Nachtigal C.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1632.
30. *Scarborough F.E., Lipscomb W.N.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 369.

31. Дроздова В.В., Лисовский М.В., Полякова И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1651 (Drozdova V.V., Lisovskii M.V., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1552). <https://doi.org/10.1134/S003602360610007X>
32. Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Малинина Е.А. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1072 (Drozdova V.V., Zhizhin, K. Yu., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 996). <https://doi.org/10.1134/S0036023607070042>
33. Muettterties E.L., Merrifield R.E., Miller H.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2506.
34. Leites L.A. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 279.
35. Huang Y., Butler I.S. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 192. P. 5.
36. Warneke J., Konieczka S.Z., Hou G.-L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 5903.
37. Buslaev Yu.A., Kravchenko E.A., Kolditz L. // Coord. Chem. Rev. 1987. V. 82. P. 9.
38. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 546. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
39. Einholz W., Vaas K., Wieloch C. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 258.
40. Bowden W. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1249.
41. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 1320.
42. Rupich M.W., Foos J.S., Brummer S.B. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 119.
43. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Polyakova I.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 1939. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700293>
44. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Malinina E.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 428. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.029>
45. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 561. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.016>
46. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2017. V. 138. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.022>
47. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016 V. 447. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.03.025>
48. Nieuwenhuysen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 889.
49. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. V. 58. P. 739.
50. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 296. P. 121989. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989>
51. Belov A.S., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5845. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03335>
52. Авдеева В.В., Вологжанина А.В., Малинина Е.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 4. С. 242 (Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Co-ord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 295). <https://doi.org/10.1134/S1070328420050024>
53. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015>
54. Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 487. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.008>
55. Kleeberg F.M., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2017. Suppl. 37. P. 107.
56. Bareiß K., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2019. Suppl. 39. P. 87.
57. Орлова А.М., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорган. химии. 1996. V. 41. P. 796 (Orlova A.M., Goeva L.V., Solntsev K.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. P. 769).
58. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 389. <https://doi.org/10.3390/cryst10050389>
59. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Гоева Л.В. // Коорд. химия. 1981. Т. 7. № 2. С. 232.
60. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1862.
61. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 5. С. 1320.
62. Tiritiris I., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 581. <https://doi.org/10.1002/zaac.200390095>
63. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Handbook of Boron Science with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine. V. 1 / Eds. Hosmane N.S., Eagling R. World Scientific, 2019. P. 147.
64. Saleh M., Powell D.R., Wehmschulte R.J. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 10617. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01867>
65. Hague C., Patmore N.J., Frost C.G. et al. // Chem. Commun. 2001. V. 21. P. 2286. <https://doi.org/10.1039/B106719B>
66. Patmore N.J., Ingleson M.J., Mahon M.F. et al. // Dalton Trans. 2003. V. 14. P. 2894. <https://doi.org/10.1039/B303537A>
67. Cunha-Silva L., Carr M.J., Kennedy J.D., Hardie M.J. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 3162. <https://doi.org/10.1021/cg4005328>
68. Jenne C., Wegener B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. V. 644. P. 1123. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800358>
69. Tsang C.-W., Yang Q., Sze E.T.-P. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 5851. <https://doi.org/10.1021/ic000354r>
70. Anwar S.El, Holub J., Tok O. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. 865. P. 89.
71. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
72. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1643 (Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1854). <https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>