

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР  
АНИОНА  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

© 2023 г. А. В. Голубев<sup>a</sup>\*, А. С. Кубасов<sup>a</sup>, А. Ю. Быков<sup>a</sup>, Е. Ю. Матвеев<sup>b</sup>, Н. А. Саркисов<sup>b</sup>,  
И. В. Новиков<sup>b</sup>, П. С. Стародубец<sup>c</sup>, Н. А. Романов<sup>c</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Предложен новый способ получения имидазолиевых солей перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона  $(RMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  ( $R = H, n-Et, n-Bu, n-C_8H_{17}$ ). Синтез этих соединений может быть осуществлен простыми реакциями обмена между калиевой солью декахлор-*клозо*-декаборатного аниона  $K_2[B_{10}Cl_{10}]$  и хлоридами производных имидазолия. С помощью рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия для соединений  $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  и  $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ . Анионы  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  в кристаллической решетке этих соединений связаны сеткой слабых взаимодействий  $Cl...Cl$  с расстоянием между атомами хлора 2.246–3.623 Å.

**Ключевые слова:** кластеры бора, перхлорированные производные, *клозо*-декаборатный анион, ионные жидкости, PCA

**DOI:** 10.31857/S0044457X22602322, **EDN:** UFNNUM

## ВВЕДЕНИЕ

Слабокоординирующие анионы играют важную роль в современной фундаментальной и прикладной химии [1]. Они находят применение в качестве стабилизирующих ионов для реакционноспособных катионов, таких как  $Et_3Si^+$ ,  $Et_2Al^+$  и др. [2–4], или как компоненты ионных жидкостей [5–8]. Одними из таких анионов являются высшие *клозо*-боратные анионы и их производные [9–15]. Данные анионы обладают рядом уникальных свойств, что позволяет найти им различное применение [16–18]. В настоящее время известно достаточно большое количество соединений на их основе, которые можно считать ионными жидкостями [19, 20].

Известно, что главным отличием ионных жидкостей от кристаллических соединений является слабое кулоновское взаимодействие между ионами [21–23], приводящее к слабой координации между ними. Исследование этих возможных взаимодействий с помощью современных методов анализа, как экспериментальных, так и теоретических, позволит лучше узнать и в дальнейшем

предсказать наиболее подходящие катион/анионные составы.

Одними из катионов для исследований *клозо*-боратных анионов в качестве компонентов ионных жидкостей являются имидазолиевые катионы. Первыми объектами исследований подобных составов были *клозо*-декаборатный  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и *клозо*-додекаборатный  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  анионы [24] и их пергалогенированные аналоги  $[B_nHal_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) [25–28]. Однако наличие двойного отрицательного заряда не позволило раскрыть их перспективность. Другими объектами исследований являлись карбораны и их производные  $[RCB_{11}H_{11}]^-$  [29]. Один из способов модификации кластерных анионов бора – введение экзополлиэдрического заместителя, что позволяет не только изменить общий заряд системы до  $-1$ , но и добиться необходимых физико-химических свойств [30–34]. В связи с этим данные анионы также были исследованы как перспективные компоненты ионных жидкостей [35].

В настоящей работе представлен новый способ получения солей перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  с рядом имидазолие-

вых катионов: MIM (метилимидазолий), EMIM (1-этил-3-метилимидазолий), BMIM (1-бутил-3-метилимидазолий), MOIM (1-метил-3-октилимидазолий). Кроме того, методами рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия соединений  $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  и  $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ , что позволит расширить понимание слабых межмолекулярных взаимодействий в соединениях подобного типа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.**  $K_2[B_{10}Cl_{10}]$  был получен по известной методике [36]. (MIM)Cl (95%, Aldrich), (EMIM)Cl (98%, Aldrich), (BMIM)Cl (98%, Aldrich), (MOIM)Cl (97%, Aldrich) и ацетонитрил являлись коммерческими препаратами и не требовали дополнительной очистки.

**Элементный анализ** на углерод, водород и азот проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ ФП “Люмекс”) в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в тетрагидрофуране  $CCl_4$ .

**Спектры  $^{11}B$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР** растворов исследуемых веществ в  $CD_3CN$  записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3, 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Кристаллы солей  $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  и  $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ , пригодные для рентгеноструктурных исследований, получали медленным парофазным насыщением ацетонитрильного раствора диэтиловым эфиром при температуре  $+4^\circ C$ . Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture ( $\lambda MoK_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [37]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [38]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами  $U_{изо} = 1.2U_{экр}$  ( $U_{изо}$ ) соответствующего неводородного атома ( $1.5U_{изо}$  для СН<sub>3</sub>-групп).

Все расчеты выполнены с использованием программы SHELXTL [39]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [40].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2226235, 2226236).

**Анализ поверхности Хиршфельда** был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [41]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и  $d_{ном}$ : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от  $-0.640$  (красный) до  $0.986$  (голубой) а. е.

**Синтез  $(MIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  (1).** К раствору соли MIMCl (87.7 мг, 0.74 ммоль) в ацетонитриле медленно приливали раствор соли  $K_2B_{10}Cl_{10}$  (200 мг, 0.37 ммоль) в ацетонитриле, после чего образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровывали, а раствор упаривали на ротационном испарителе. К полученному остатку приливали 10 мл этилацетата и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали ( $2 \times 10$  мл) диэтиловым эфиром. Получено 204.2 мг (0.32 ммоль)  $(MIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ . Выход 88%. Ниже приведены результаты элементного анализа для  $C_8H_{14}B_{10}Cl_{10}N_4$ . Найдено, %: С 15.13; Н 2.18; N 8.79. Вычислено, %: С 15.28; Н 2.24; N 8.91.  $^{11}B$  ЯМР-спектр ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м. д.):  $-4.2$  (s, 2В, В1, В10),  $-11.3$  (s, 8В, В2–В9).  $^1H$  ЯМР-спектр ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м. д.): 10.1 (s, 2Н, NH), 8.96 (s, 2Н, NCHN), 7.26 (s, 2Н, СН), 7.24 (s, 2Н, СН), 3.82 (s, 6Н, NCH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  ЯМР-спектр ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м. д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (СН), 121.5 (СН), 36.2 (NCH<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $CCl_4$ ,  $\nu$ ,  $см^{-1}$ ): 3349, 3154, 3118, 1562, 1471, 1161, 1002, 832, 743, 620, 522.

**Синтез  $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  (2).** Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из EMIMCl (108.4 мг, 0.74 ммоль) и  $K_2B_{10}Cl_{10}$  (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 230.4 мг (0.34 ммоль)  $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ . Выход составил 91%. Ниже приведены данные элементного анализа для  $C_{12}H_{22}B_{10}Cl_{10}N_4$ . Найдено, %: С 20.91; Н 3.15; N 8.11. Вычислено, %: С 21.04; Н 3.24; N 8.18.  $^{11}B$  ЯМР-спектр ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м. д.):  $-4.2$  (s, 2В, В1, В10),  $-11.3$  (s, 8В, В2–В9).  $^1H$  ЯМР-спектр ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м. д.): 8.96 (s, 2Н, NCHN), 7.26 (s, 2Н, СН), 7.24 (s, 2Н, СН), 4.30 (m, 4Н, NCH<sub>2</sub>), 3.98 (s, 6Н, NCH<sub>3</sub>), 1.56 (t, 6Н, NCH<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>).  $^{13}C$  ЯМР-спектр ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м. д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (СН), 121.5 (СН), 45.5 (NCH<sub>2</sub>), 36.7 (NCH<sub>3</sub>), 13.8 (NCH<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $CCl_4$ ,  $\nu$ ,  $см^{-1}$ ): 3149, 3115, 2961, 2932, 2876, 2861, 1564, 1468, 1160, 1003, 835, 742, 619, 520.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для структур 2 и 3

Соединение	2 (EMIM) <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	3 (BMIM) <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]
Брутто-формула	C <sub>26</sub> H <sub>47</sub> B <sub>20</sub> Cl <sub>20</sub> N <sub>9</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> N <sub>4</sub>
<i>M</i>	1410.92	741.04
<i>T</i> , К	150	100.00
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	18.116(4)	10.360(3)
<i>b</i> , Å	10.013(2)	19.804(7)
<i>c</i> , Å	35.185(7)	33.572(19)
$\alpha$ , град	90	74.67(2)
$\beta$ , град	100.838(9)	88.83(2)
$\gamma$ , град	90	85.973(12)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6269(2)	6627(5)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.495	1.486
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.906	0.860
<i>F</i> (000)	2824.0	2992.0
Излучение, нм	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Интервал углов 2 $\theta$ , град	4.234–60.06	3.774–53.842
Отражений собрано	40478	54156
Число независимых отражений	16893 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0313, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0430]	28216 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0374, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0602]
<i>GOOF</i>	1.099	1.048
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>0</sub>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0520, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1097	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0683, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1497
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0653, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1165	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0867, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1598

**Синтез (BMIM)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] (3).** Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из BMIMCl (129.1 мг, 0.74 ммоль) и K<sub>2</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub> (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 246.6 мг (0.33 ммоль) (BMIM)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]. Выход составил 90%. Ниже приведены данные элементного анализа для C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Найдено, %: С 25.81; Н

3.99; N 7.43. Вычислено, %: С 25.93; Н 4.08; N 7.56. <sup>11</sup>B ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м. д.): –4.2 (s, 2B, B1, B10), –11.3 (s, 8B, B2–B9). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м. д.): 8.98 (s, 2H, NCHN), 7.23 (s, 2H, CH), 7.22 (s, 2H, CH), 4.25 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.98 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26 (m, 4H, N–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, 6H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ ,

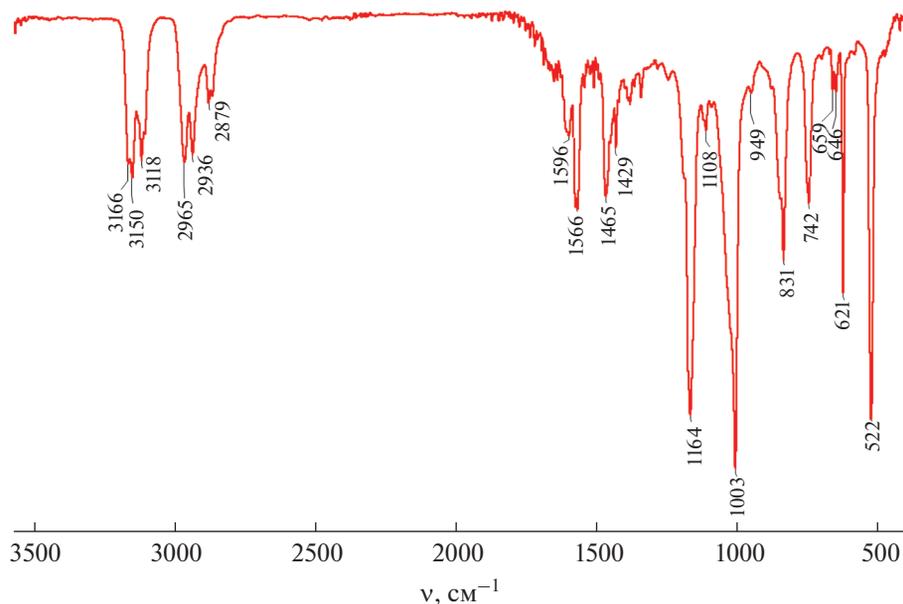


Рис. 1. ИК-спектр соединения  $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ .

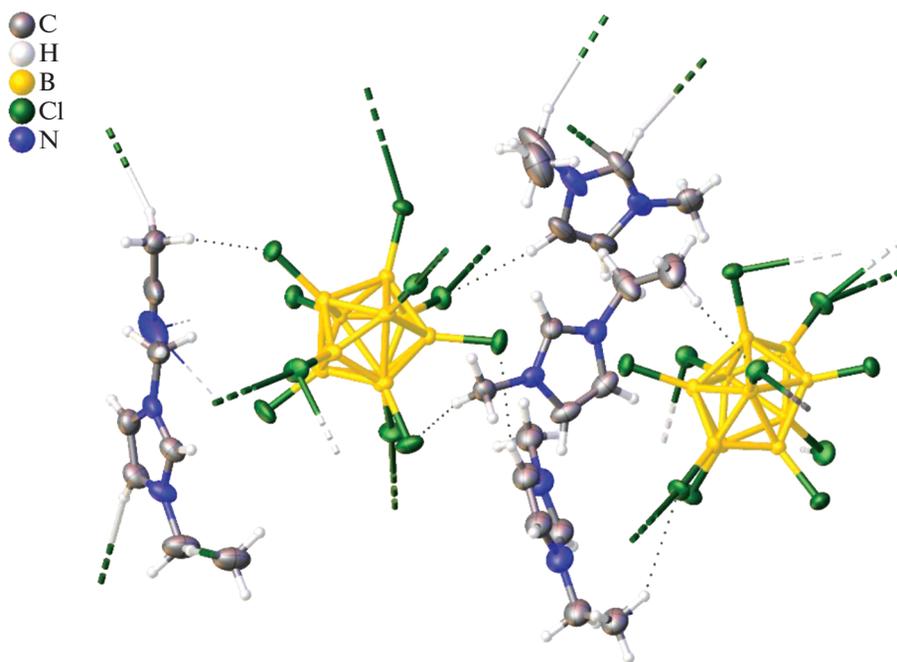


Рис. 2. Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки соединения 2.

м. д.): 136.8 ( $\text{N}\overline{\text{C}}\text{HN}$ ), 123.4 ( $\text{C}\overline{\text{H}}$ ), 121.8 ( $\text{C}\overline{\text{H}}$ ), 50.1 ( $\text{N}\overline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 36.8 ( $\text{N}\overline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 32.1 ( $\text{N}\overline{\text{C}}\text{H}_2\overline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 19.5 ( $\text{N}\overline{\text{C}}\text{H}_2\overline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 13.3 ( $\text{N}\overline{\text{C}}\text{H}_2\overline{\text{C}}\text{H}_3$ ). ИК-спектр ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3166, 3150, 3118, 2965, 2879, 1596, 1566, 1465, 1429, 1164, 1108, 1003, 949, 831, 742, 659, 646, 621, 522.

**Синтез  $(\text{MOIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  (4).** Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из  $\text{MOIMCl}$  (170.6 мг, 0.74 ммоль)

и  $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 307.7 мг (0.32 ммоль)  $(\text{MOIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ . Выход 88%. Ниже приведены данные элементного анализа для  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}\text{N}_4$ . Найдено, %: С 30.32; Н 4.79; N 5.77. Вычислено, %: С 30.48; Н 4.90; N 5.92.  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м. д.):  $-4.2$  (s, 2В, В1, В10),  $-11.3$  (s, 8В, В2–В9).  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр

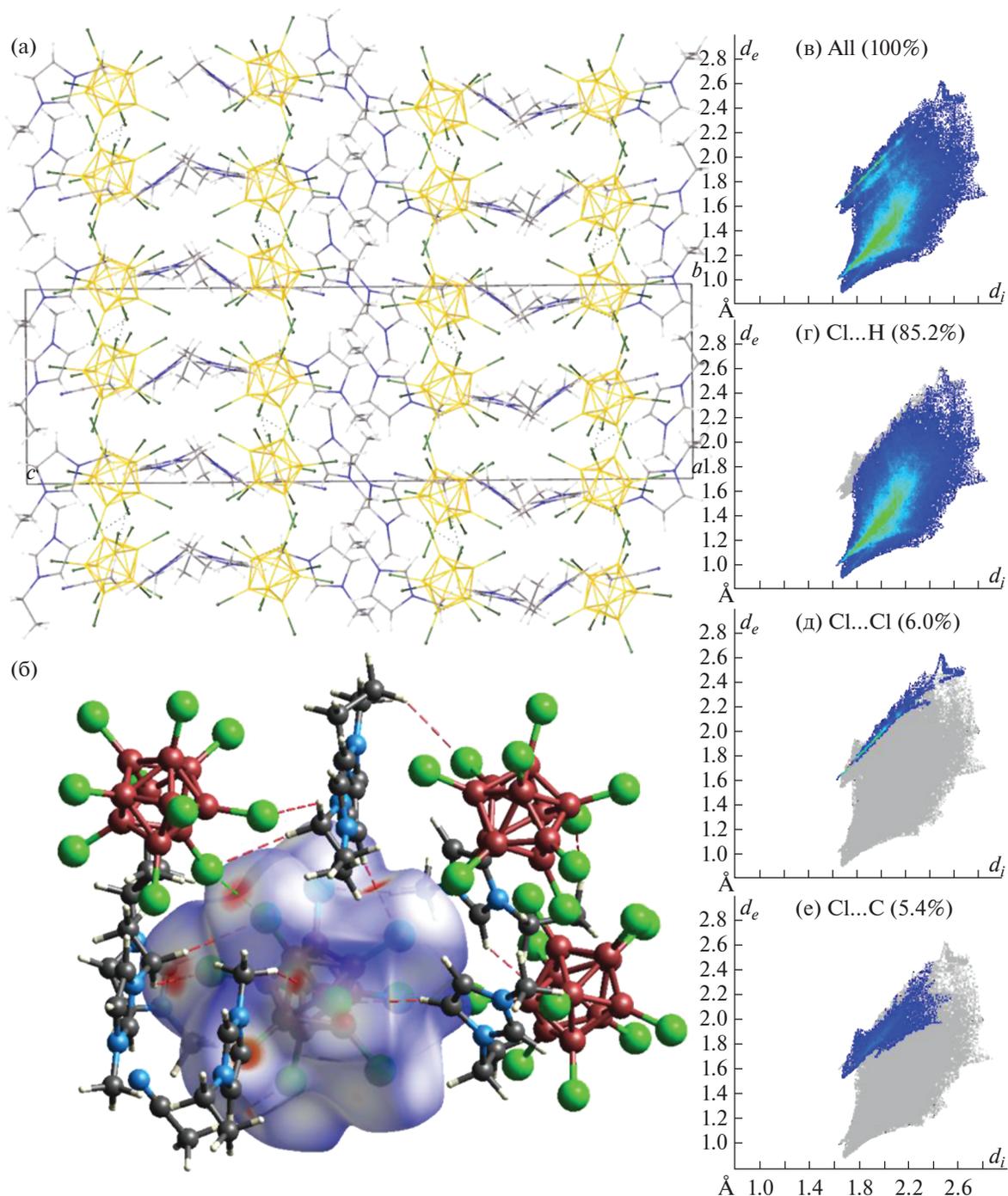


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки (а),  $d_{\text{norm}}$  поверхность Хиршфельда комплекса аниона  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  в соли 2 (б), 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов Cl...H (г), Cl...Cl (д) и Cl...C (е).

( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м. д.): 8.97 (s, 2H,  $\text{NCHN}$ ), 7.24 (s, 2H,  $\text{CH}$ ), 7.22 (s, 2H,  $\text{CH}$ ), 4.25 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.97 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.88 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.26 (m, 16H,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), 0.97 (t, 6H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м. д.): 136.8 ( $\text{NCHN}$ ), 123.4 ( $\text{CH}$ ), 121.8 ( $\text{CH}$ ), 50.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 36.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.0–24.0 ( $\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.3 ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК-спектр ( $\text{CCl}_4$ ,

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3148, 3116, 2967, 2933, 2878, 2861, 1566, 1467, 1166, 1003, 832, 743, 618, 519.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез.** Для проведения стандартных реакций обмена катионов использовали растворимые в ацетонитриле калиевые соли перхлорированного

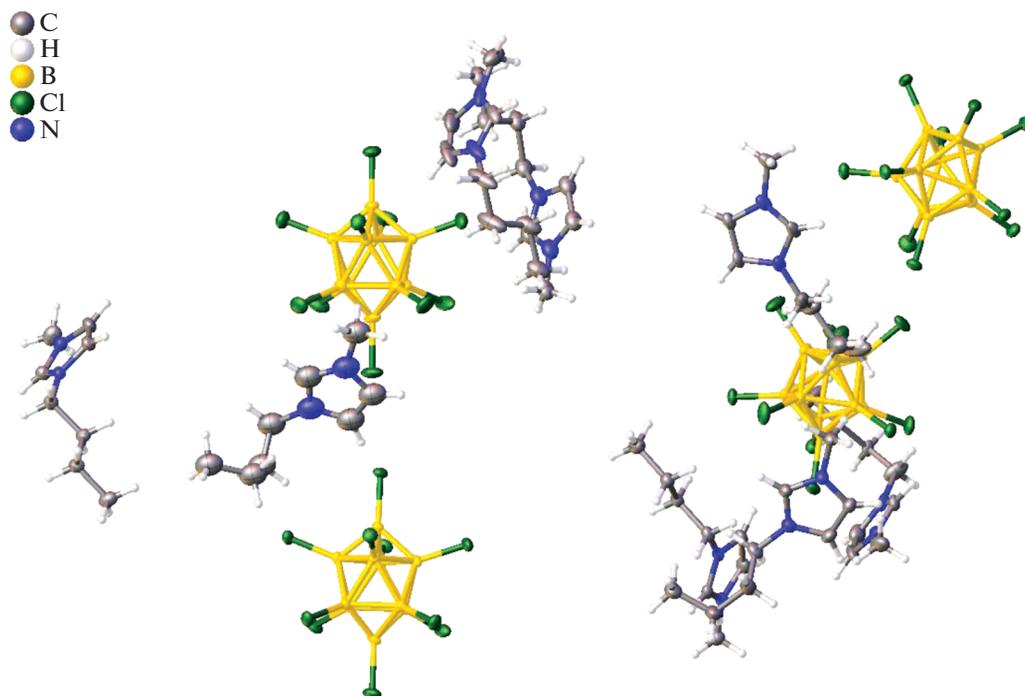
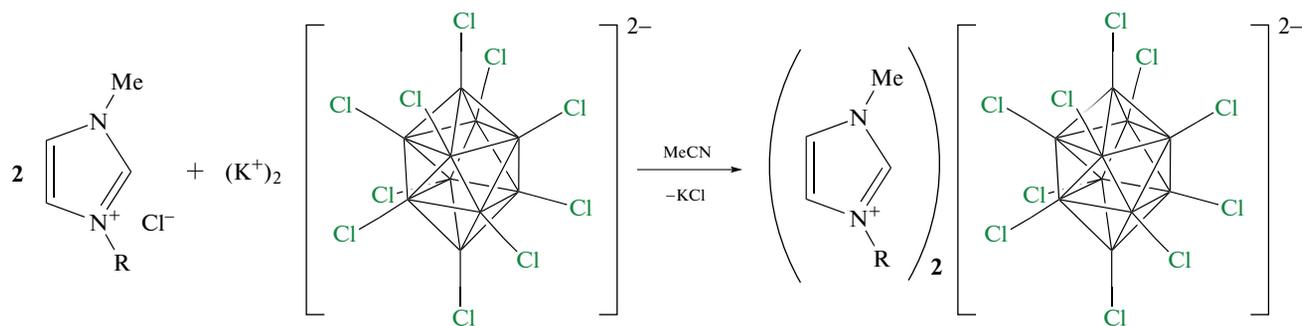


Рис. 4. Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки соединения 3.

клого-декаборатного аниона  $K_2[B_{10}Cl_{10}]$  с соответствующими хлоридами производных имидазолия

$(RMIM)Cl$  ( $R = H, n-Et, n-Bu, n-C_8H_{17}$ ). Общая схема синтеза приведена ниже:



$R = H$  (1), Et (2), Bu (3),  $n-C_8H_{17}$  (4)

Схема 1. Схема синтеза имидазолиевых солей перхлорированного *клого*-декаборатного аниона.

Образовавшийся твердый хлорид калия  $KCl$  отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротационном испарителе и обрабатывали этилацетатом на ультразвуковой ванне. Полученный осадок отфильтровывали и полностью высушивали в вакууме масляного насоса. Чистоту конечных соединений подтверждали данными  $CHN$ -элементного анализа.

В ИК-спектре конечного соединения, например  $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  (рис. 1), наблюдаются две группы полос, которые можно отнести к катионной и анионной частям. Полосы в области  $3170-2870\text{ см}^{-1}$  являются характеристичными для ва-

лентных колебаний  $C-H$ , полоса при  $831\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям  $C-N$ , а полосы в области  $1600-600\text{ см}^{-1}$  относятся к структурным колебаниям в катионе  $(BMIM)^+$  [42]. Для аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  наблюдаются три интенсивные полосы при  $1164, 1003$  и  $522\text{ см}^{-1}$ , характеристичные для колебаний  $B-Cl$  [15].

Таким образом, данный метод синтеза позволяет получать интересующие нас соединения с перхлорированным *клого*-декаборатным анионом  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

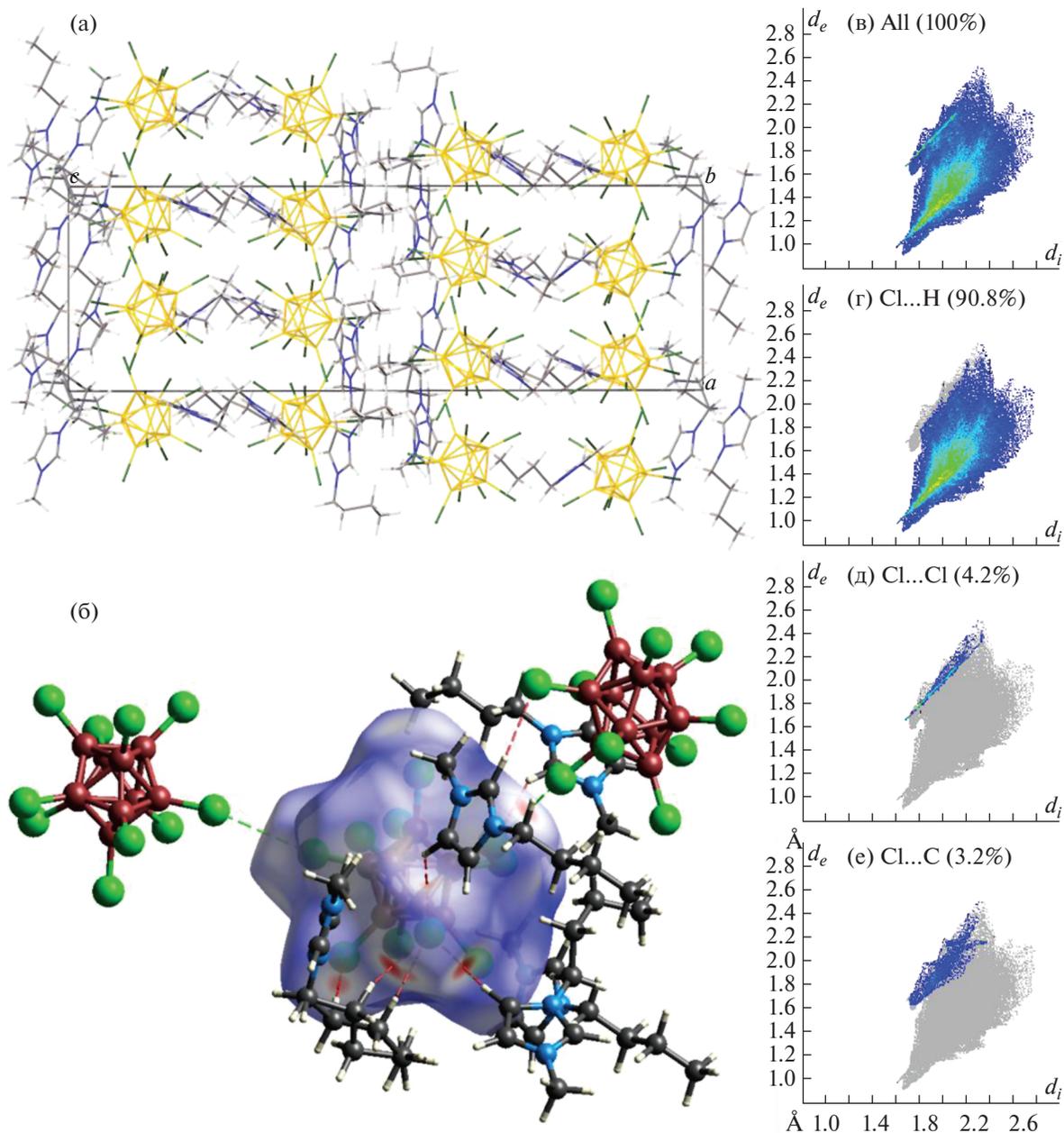


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки (а),  $d_{\text{norm}}$  поверхность Хиршфельда комплекса аниона  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  в соли **3** (б), 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов Cl...H (г), Cl...Cl (д) и Cl...C (е).

с высоким выходом и использовать катионы имидазолия с заместителями различного строения.

**Рентгеноструктурный анализ и анализ поверхности Хиршфельда.** Моноклинная элементарная ячейка ( $P2_1/c$ ) соли **2** содержит четыре катиона  $(\text{EMIM})^+$ , два аниона  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  и молекулу ацетонитрила (рис. 2). Один из катионов разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.5 : 0.5. Этильная группа второго катиона разупорядочена с заселенностями 0.512 : 0.488. Додекахлор-клозо-додекаборатный анион образует слабые контакты

Cl...Cl с соседними анионами (расстояния Cl—Cl лежат в диапазоне 3.246–3.420 Å) и контакты H...Cl с катионами имидазолия.

В кристалле соли **2** образуются катионно-анионные слои, параллельные плоскости  $ab$ . Анионы в слое связаны слабыми взаимодействиями Cl...Cl, которые показаны на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и пунктирных зеленых линий на рис. 2а. На 2D-развертке поверхности Хиршфельда аниона контакты Cl...Cl представлены в виде острого зубца с наименьшими значениями  $d_e$

и  $d_i$ , равными 1.6 Å. На данный тип взаимодействий приходится 6% поверхности Хиршфельда аниона, в то время как наибольший процент взаимодействий (85.2%) приходится на контакты Cl...H, на контакты Cl...C приходится 5.4% взаимодействий, а на контакты Cl...N – 3.3% (рис. 3).

Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки ( $P-1$ ) соли **3** содержит четыре независимых аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и восемь катионов  $(VMIM)^+$ , один из которых разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.5 : 0.5, а бутильная группа второго разупорядочена по двум позициям (рис. 4). Как и в описанном выше соединении, в соли **3** анионы связаны слабыми взаимодействиями Cl...Cl, расстояния Cl...Cl лежат в диапазоне 3.306–3.623 Å.

Аналогично соли **2** при упаковке в соли **3** образуются катионно-анионные слои, параллельные плоскости  $ab$  (рис. 4а). Анионы образуют цепочки, связанные контактами Cl...Cl, вдоль оси  $a$ , которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и показаны пунктирными зелеными линиями. Среднее значение  $d_e$  и  $d_i$  немного больше, чем в соли **2**, и составляет 1.65 Å, на контакты Cl...Cl также приходится меньший процент поверхности аниона (4.2%), в то время как на контакты Cl...H – 90.8%, что на 5.6% больше, чем в соли **2**. На контакты Cl...C приходится 3.2% поверхности Хиршфельда аниона (рис. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый простой способ получения имидазолиевых солей декахлор-клозо-декаборатного аниона  $(RMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$  ( $R = H, n-Et, n-Bu, n-C_8H_{17}$ ). Исследование некоторых полученных целевых соединений с помощью рентгеноструктурного анализа для соединений **2** и **3** показало, что в элементарной ячейке наблюдается наличие нескольких анионов и катионов, обусловленное стерической затрудненностью ионов в структуре, что в результате приводит к снижению способности этих соединений к кристаллизации. Это, в свою очередь, говорит об уменьшении межмолекулярных взаимодействий и приводит к снижению температуры плавления данных соединений. Изучение полученных кристаллических упаковок с помощью анализа поверхности Хиршфельда для аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  показало, что наблюдается наличие слабых межмолекулярных взаимодействий между анионами и катионами, которые образованы контактами Cl...Cl, Cl...H, Cl...C, Cl...N.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-207.2022.1.3.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krossing I., Raabe I.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 16. P. 2066. <https://doi.org/10.1002/anie.200300620>
2. *Kessler M., Knapp C., Sagawe V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 11. P. 5223. <https://doi.org/10.1021/ic100337k>
3. *Kim K.C., Reed C.A., Long G.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 26. P. 7662. <https://doi.org/10.1021/ja0259990>
4. *Knapp C.* // *Compr. Inorg. Chem. II.* 2013. V. 1. P. 651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
5. *Zhu Y., Hosmane N.S.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 38. P. 4369. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700553>
6. *Martínez-Palou R.* // *Mol. Divers.* 2010. V. 14. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1007/s11030-009-9159-3>
7. *El Abedin S.Z., Pölleth M., Meiss S.A. et al.* // *Green Chem.* 2007. V. 9. № 6. P. 549. <https://doi.org/10.1039/b614520e>
8. *Zhao D., Liao Y., Zhang Z.D.* // *Clean – Soil, Air, Water.* 2007. V. 35. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1002/clen.200600015>
9. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
10. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // *Crystal.* 2016. V. 6. № 5. P. 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
11. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Turyshev E.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1333. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090041>
12. *Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
13. *Ivanov S.V., Davis J.A., Miller S.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 15. P. 4489. <https://doi.org/10.1021/ic0344160>
14. *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>
15. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 8. P. 519. <https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
16. *Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S00360236220600848>
17. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
18. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 628. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
19. *Sivaev I.B.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017. V. 53. № 6–7. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>

20. *Green M.D., Long T.E.* // Polym. Rev. 2009. V. 49. № 4. P. 291.  
<https://doi.org/10.1080/15583720903288914>
21. *Markiewicz R., Klimaszuk A., Jarek M. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 11. P. 5935.  
<https://doi.org/10.3390/ijms22115935>
22. *Pádua A.A.H., Costa Gomes M.F., Canongia Lopes J.N.A.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1087.  
<https://doi.org/10.1021/ar700050q>
23. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 546.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
24. *Jiao N., Zhang Y., Liu L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 26. P. 13341.  
<https://doi.org/10.1039/c7ta04038e>
25. *Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 3. P. 889.  
<https://doi.org/10.1021/ic801448w>
26. *Belletire J.L., Schneider S., Shackelford S.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. № 11. P. 925.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.009>
27. *Zhou N., Zhao G., Dong K. et al.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 26. P. 9830.  
<https://doi.org/10.1039/c2ra21700g>
28. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1639.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
29. *Larsen A.S., Holbrey J.D., Tham F.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 30. P. 7264.  
<https://doi.org/10.1021/ja0007511>
30. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 210. P. 115514.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115514>
31. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 12. P. 8592.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00516>
32. *Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 776.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
33. *Matveev E.Y., Levitskaya V.Y., Novikov S.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 1928.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601532>
34. *Burdenkova A.V., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1616.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110036>
35. *Justus E., Rischka K., Wishart J.F. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2008. V. 14. № 6. P. 1918.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200701427>
36. *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>
37. SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018
38. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
39. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № Md. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
40. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
41. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1006.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
42. *Dharaskar S.A., Varma M.N., Shende D.Z. et al.* // Sci. World J. 2013. V. 2013. № 395274. P. 1.  
<https://doi.org/10.1155/2013/395274>