

МОЛЕКУЛЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ – ЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛОВ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ (ОБЗОР)

© 2022 г. В. В. Авдеева*, С. Е. Короленко, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов

*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр. 31,
Москва, 119991 Россия*

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

Поступило в Редакцию 31 октября 2021 г.

После доработки 24 января 2022 г.

Принято к печати 28 января 2022 г.

В настоящей работе обобщены литературные данные по синтезу и строению координационных соединений щелочных, щелочно-земельных металлов, ряда переходных металлов М(I), М(II) и редкоземельных элементов с молекулами растворителей и кластерными анионами бора и их производными в качестве лигандов. Проведена классификация обсуждаемой группы соединений в учет природы координирующихся молекул растворителей, положения кластерных анионов бора и их производных во внутренней координационной сфере металла или их внешнесферном положении. Показано, что в присутствии металлов мягких кислот по Пирсону [медь(I), серебро(II), свинец(II)] кластерные анионы бора и их производные наряду с молекулами растворителей координируются атомами металлов за счет трехцентровых двухэлектронных связей, формируя координационные полиэдры. Для неклассических металлов-комплексобразователей в ходе термической обработки аквакомплексов или комплексов с молекулами спиртов в качестве лигандов $L [ML_6][B_nH_n]$ ($M = Ca, Mg, Co, Ni$) обнаружена возможность формирования смешанно-лигандных комплексов за счет дотраивания координационного полиэдра металла ВН-группами борного кластера.

Ключевые слова: координационные соединения, щелочные, щелочно-земельные металлы, металлы М(II), металлы d^{10} , редкоземельные элементы, молекулы растворителей, кластерные анионы бора и их производные

DOI: 10.31857/S0044460X22030076

1. Введение	444
2. Комплексные соединения металлов общей формулы $[M(Solv)_m][B_nH_n]$	444
3. Смешанно-лигандные комплексы металлов с молекулами растворителей и кластерными анионами бора и их производными в качестве лигандов	458
4. Заключение	465

1. ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6-12$) составляют самостоятельный раздел в химии бора и представляют новый и необычный тип анионов-лигандов в координационных соединениях переходных и непереходных металлов [1–5]. Долгое время химия соединений на основе кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ была направлена на получение различных органических производных, образующихся в ходе реакции замещения экзо-полиэдрических связей B–H с сохранением борного остова. Необычность кластерных анионов бора как лигандов заключается в том, что они содержат трехцентровые двухэлектронные связи и обладают трехмерной ароматичностью [6, 7], в то время как классические лиганды имеют в своем составе атомы, способные к донированию электронной пары для связи с центральным атомом. Наличие делокализованной электронной плотности отличает этот класс лигандов и от лигандов, содержащих π -электронные системы (бензол, циклопентадиенил и др.). Высокая кинетическая и термическая устойчивость кластерных анионов бора в растворах и твердом состоянии, а также уникальная возможность варьирования размера, заряда анионов, геометрических параметров, недоступная для других анионов-лигандов обуславливает широкие перспективы их использования в дизайне координационных соединений, в том числе за счет функционализации кластерных анионов бора различными функциональными группами [8–16].

Природа металла-комплексообразователя, как и природа кластерных анионов бора существенно влияют не только на процессы комплексообразования, но и на характер связывания ($M-[B_nH_n]^{2-}$) и строение образующихся комплексов [17–21]. Кластерные анионы бора представляют собой объемные многогранники, каркас которых состоит из атомов бора, в котором каждый атом бора связан с экзо-полиэдрическим атомом водорода. Во взаимодействие с металлом могут быть вовлечены вершины, ребра или грани борного полиэдра, а также могут реализовываться комбинированные способы координации; следовательно, с точки зрения координационной емкости кластерные анионы бора можно рассматривать как полидентатные лиганды с потенциальной максимальной дентатно-

стью, равной числу атомов бора в полиэдре. Кроме того, в комплексах на основе кластерных анионов бора и их производных может реализовываться специфическая позиционная изомерия, обусловленная различным положением атомов металла вокруг объемного борного кластера [22–27].

Новый класс полидентатных лигандов формируют замещенные производные кластерных анионов бора; для них также свойственно образование многоцентровых взаимодействий $M-[B_nH_n]^{2-}$, вторичных взаимодействий B–H \cdots H–X ($X = N, O, C$) или B–Cl \cdots X с атомами C, N, O органических молекул (лигандов, растворителей) или органических катионов [28–34].

Несмотря на достаточно большое число опубликованных обзоров, посвященных кластерным анионам бора, исследователями практически не рассматриваются комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают молекулы растворителей. Между тем, эта группа соединений является достаточно обширной и сведения о методах получения таких комплексов, их термодинамической устойчивости могут быть востребованы при проведении реакций взаимозамещения лигандов в растворах и твердой фазе, а также при установлении механизмов процессов комплексообразования.

В ходе анализа литературных данных нами проведена классификация этой группы соединений в учете природы координирующихся молекул растворителей, положения кластерных анионов бора и их производных во внутренней или внешней координационной сфере металла.

2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $[M(\text{Solv})_m][B_nH_n]$

Кластерные анионы бора и их производные в силу своего строения легко стабилизируют формирующиеся в реакциях комплексообразования комплексные катионы, выступая в качестве объемных противоионов. Долгое время соединения состава $(\text{Cat})_2[B_nH_n]$ ($n = 6, 10, 12$), где Cat – катионы металлов или ониевые катионы, были первыми примерами стабильных соединений с кластерными анионами бора. В работах, датированных первой половиной XX века, при отсутствии прецессион-

ных методов физико-химического анализа многие соединения $(Cat)_2[B_nH_n]$ трактовались как простые соли, в которых присутствуют только кулоновские взаимодействия. Анализ литературных данных, проведенный в данном обзоре, а также результаты исследований в области координационной химии, полученные в последние годы, позволяют взглянуть на строение многих соединений с других позиций, в первую очередь, это касается неклассических металлов-комплексобразователей, таких как щелочные и щелочноземельные металлы.

2.1. Молекулы воды в качестве лигандов

2.1.1. Аквакомплексы металлов с кластерными анионами бора в качестве противоионов

Данные по аквакомплексам, в состав которых в качестве противоиона входит низший в ряду полиэдрических анионов бора и наиболее реакционноспособный гексагидро-*клозо*-гексаборатный анион $[B_6H_6]^{2-}$ немногочисленны. Так, в работах [35, 36] рассмотрены синтез и термическая стабильность солей щелочных металлов общей формулы $M_2[B_6H_6] \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na; n = 7, 2$). На основании данных ИК спектроскопии авторы заключают, что при нагревании $Li_2[B_6H_6] \cdot 7H_2O$ удаление последних молекул воды происходит с одновременным разложением соединения. При термолитизе натриевой соли $Na_2[B_6H_6] \cdot 2H_2O$ соединение теряет координированные молекулы воды и образует безводную соль $Na_2[B_6H_6]$, отличающуюся высокой термической устойчивостью. В работе [36] приведены данные рентгеноструктурных исследований, выполненные для безводных гексагидро-*клозо*-гексаборатов калия и цезия $M_2[B_6H_6]$ ($M = K, Cs$). Анализируя результаты термического анализа соединений очевидно, что в случае лития(I) образуется аквакомплекс состава $[Li(H_2O)_7]_2[B_6H_6]$, в то время как для натрия(I) соединение представляет собой кристаллогидрат $Na_2[B_6H_6] \cdot 2H_2O$.

Аналогичная картина складывается и при анализе многочисленных данных по солям щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов и урана с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом. Так, авторами [37] изучены соединения щелочных и щелочноземельных металлов общей формулы $M_2[B_{10}H_{10}] \cdot nH_2O$. Исследования термических свойств соединений свидетельствуют

о ступенчатой дегидратации последних, что обусловлено существованием двух типов молекул воды, а именно, координированных атомами металлов и внешнесферных (сольватированных), при этом анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ во всех случаях является противоионом. Таким образом, обсуждаемым соединениям больше соответствует формула $[M(H_2O)_m]_2[B_{10}H_{10}] \cdot nH_2O$.

Синтез и физико-химические свойства аквакомплекса уранила описаны в работе [38]. Приписывая соединению формулу $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 7H_2O$, авторы предполагают, что внутреннюю координационную сферу уранила заполняют молекулы воды, при этом анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не взаимодействуют с уранилом и находятся во внешней сфере. Очевидно, что речь идет о соединении состава $[UO_2(H_2O)_m][B_{10}H_{10}] \cdot nH_2O$.

В литературе широко представлены аквакомплексы с классическими металлами-комплексобразователями и кластерными анионами бора. Авторами [39] получены и структурно охарактеризованы гексааквакомплексы металлов M(II) (Fe, Co, Ni, Zn, Mn) общей формулы $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}] \cdot 2H_2O$. Стоит отметить, что методики получения данных соединений различны и зависят от природы металла-комплексобразователя. Комплексы железа(II), кобальта(II) и никеля(II) получены при взаимодействии водного раствора $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ с металлом M(II), в случае цинка(II) – при взаимодействии $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ с основным карбонатом $[Zn(CO_3)]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$. Комплекс марганца(II) получен при взаимодействии *клозо*-декабората бария с сульфатом Mn.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученные соединения изоструктурны. Кристаллическая структура комплексов $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}] \cdot 2H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn, Mn$) содержит катионы металла(II), которые координируют шесть молекул воды атомами кислорода, образуя искаженные октаэдры, которые в свою очередь связаны друг с другом общими ребрами и образуют слой, содержащий катионы $[M(H_2O)_6]^+$ и молекулы воды (рис. 1). *клозо*-Декаборатные анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ находятся во внешней координационной сфере и расположены между данными слоями. Стоит отметить, что в структуре данных соединений присутствуют межмолекулярные взаимодействия $B-H \cdots H-O$ между атомами водорода

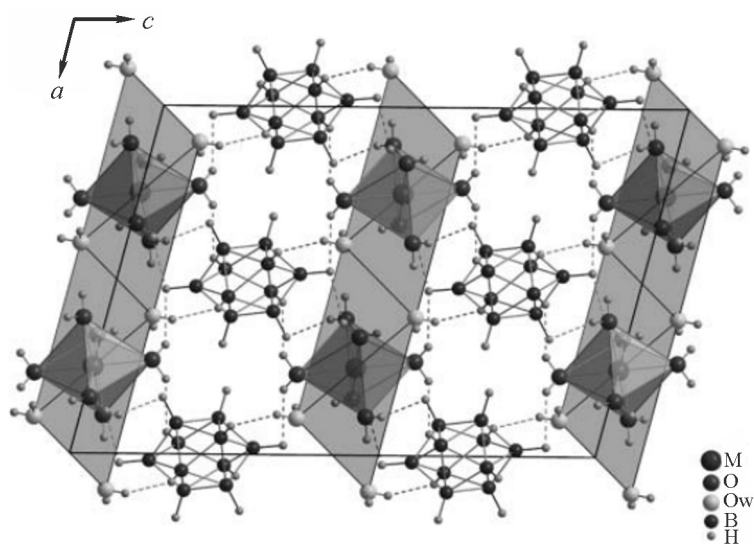


Рис. 1. Фрагмент ячейки изоструктурных комплексов $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}] \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$).

кластерных анионов бора и атомами водорода молекул воды.

Наибольшее количество аквакомплексов, в которых *клозо*-бороводородный анион выступает в качестве внешнесферного лиганда, получено и изучено для додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производных. В работах [40–44] описан синтез, физико-химические свойства и строение аквакомплексов щелочных и щелочноземельных металлов с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Установлено, что катионы металлов гидратируются большим количеством молекул воды, образуя аквакомплексы.

Кристаллическая решетка тетрагидрата додекагидро-*клозо*-додекабората натрия состоит из тетраэдров $[Na(H_2O)_4]^+$ и октаэдров $[Na(H_2O)_4[B_{12}H_{12}]_2]^{3-}$, причем два кластерных аниона входят в октаэдр в *цис*-положении [42]. В работе [43] получен и охарактеризован пентааквакомплекс лития $[Li_2(H_2O)_5][B_{12}H_{12}]$.

Авторами [44] установлено, что катионы гептааквакомплекса $[Ca(H_2O)_7][B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ состоят из семи молекул воды, координированных атомом кальция(II), и представляют собой искаженную пентагональную пирамиду (рис. 2а). Восьмая молекула воды водородными связями связывает катионы $[Ca(H_2O)_7]^{2+}$ в бесконечные зигзагообразные

цепи и не входит во внутреннюю координационную сферу металла.

Аналогичный комплекс стронция(II) с *клозо*-додекаборатным анионом $[Sr(H_2O)_7][B_{12}H_{12}]$ описан авторами [45]. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что шесть молекул воды комплексного катиона образуют искаженный октаэдр вокруг металла-комплексобразователя, а седьмая молекула воды располагается в центре треугольной грани октаэдра (рис. 2б). Авторы отмечают, что треугольная грань борного остова, расположенная вблизи седьмой молекулы воды комплексного катиона, имеет самые короткие расстояния B–B, а противоположная ей грань – самые длинные.

Гексааквакомплексы алюминия(III) и бария(II) описаны в работах [46, 47]. Комплекс $[Al(H_2O)_6]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 12H_2O$ [46] состоит из катионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, имеющих октаэдрическое строение, и *клозо*-додекаборатных анионов, выполняющих роль противоионов. Авторы [47] полагают, что в комплексе $[Ba(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ кластерный анион бора занимает промежуточное положение между противоионом и координированным лигандом, при этом геометрия аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ искажена. Авторы отмечают, что шесть молекул воды, координированные атомом металла, образуют гидрат-

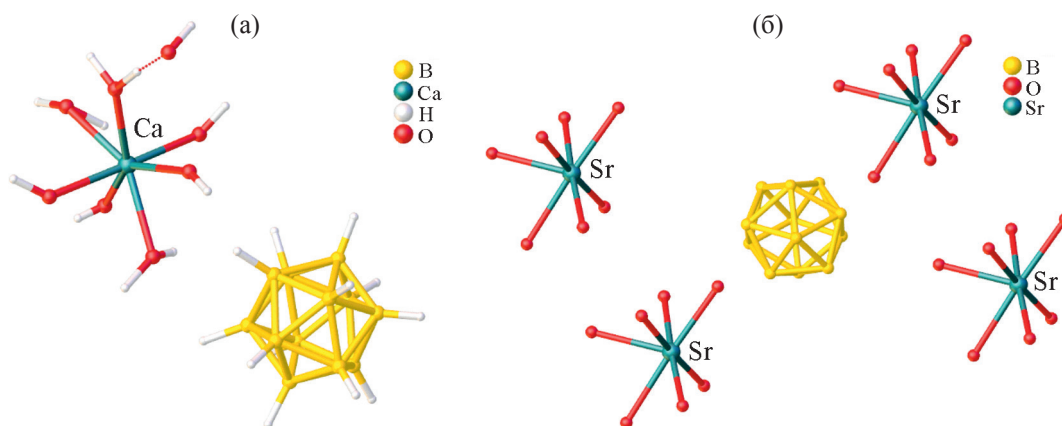


Рис. 2. Кристаллическая структура $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (б) (атомы водорода не показаны).

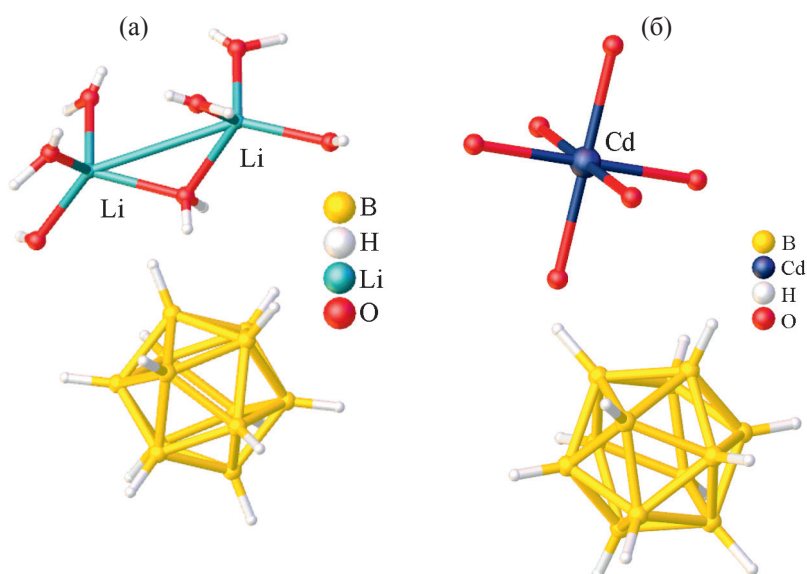


Рис. 3. Структура соединений $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (а) и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б) (атомы водорода молекул воды не показаны).

ную оболочку, закрывающую только часть иона бария, а с другой стороны металл приближен к *клозо*-бороводородному аниону. Однако говорить о координации аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ нецелесообразно, так как расстояние между атомом бария и бороводородным остовом слишком велико (3.5 Å).

В более поздних работах проведено детальное исследование строения аквакомплексов лития, магния(II) и кадмия(II) с *клозо*-додекаборатным анионом состава $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [48], $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [49] и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [50]. Во всех трех соединениях стабилизация кристаллической

решетки осуществляется за счет специфических взаимодействий $\text{B}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{O}$.

Методом РСА установлено, что комплекс лития $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [48] образован катионами $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$, которые состоят из двух изолированных тетраэдров $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, связанных в димер общей молекулой воды, и кластерных анионов бора (рис. 3а). В гексааквакомплексах кадмия(II) (рис. 3б) [49] и магния(II) [50] координационное окружение атомов металлов образовано шестью атомами воды, а *клозо*-додекаборатные анионы находятся во внешней координационной сфере.

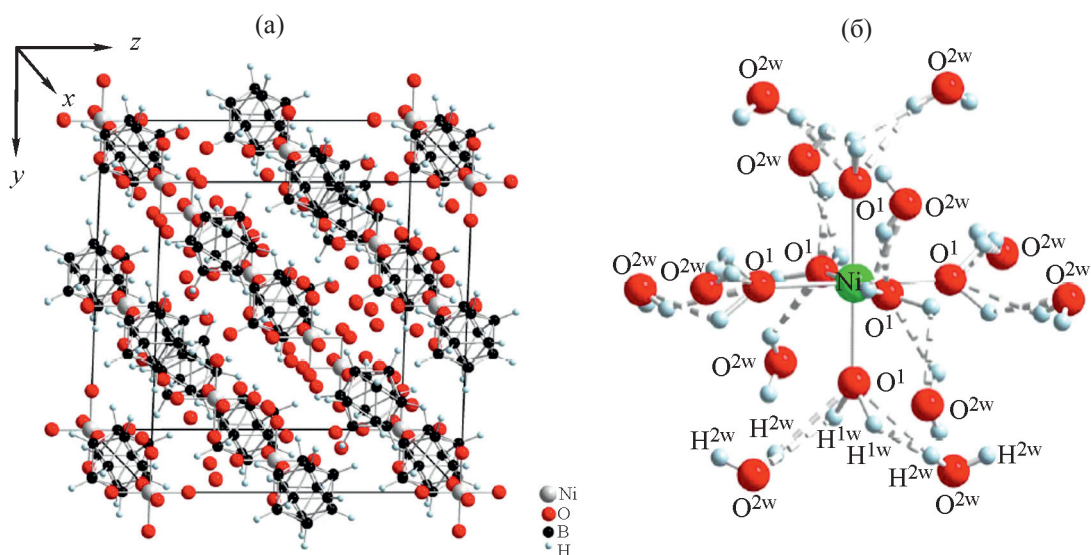


Рис. 4. Строение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: вид ячейки кристалла (а) и система вторичных взаимодействий В–Н···Н–О вокруг катиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (б).

Аналогичное строение имеет гексааквакомплекс никеля (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [51] (рис. 4а), который получен нейтрализацией кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ гидроксидом никеля(II). В данном соединении также наблюдаются взаимо-

действия В–Н···Н–О между атомами водорода ВН-групп *клозо*-додекаборатного аниона и атомами водорода ОН-групп координированных и сольватных молекул воды (рис. 4б).

В гексааквакомплексе железа(II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [52] присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома железа(II), координационное окружение которых построено шестью атомами кислорода молекул воды. При этом каждый гидратированный атом железа находится в кубическом окружении, образованном восемью анионами $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Стабилизация структуры происходит за счет образования специфических взаимодействий В–Н···Н–О между молекулами воды аквакатиона и ВН-группами *клозо*-додекаборатного аниона (рис. 5).

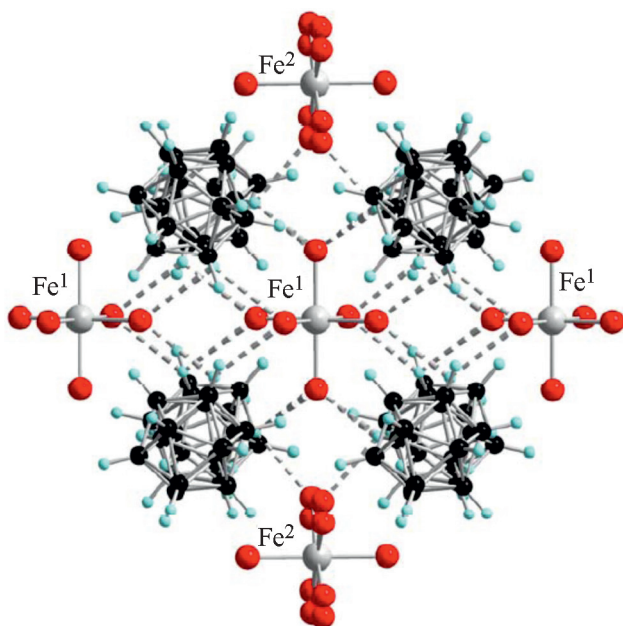


Рис. 5. Взаимодействия В–Н···Н–О в структуре $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

Учитывая тот факт, что получение аквакомплексов наблюдается как правило в кислых средах, в присутствии ионов гидроксония, среди аквакомплексов встречаются смешаннокатионные соединения. Смешаннокатионные *клозо*-додекабораты с катионом оксония и гексааквакомплексамии металлов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) описаны в работе [52]. Комплексы получены при нейтрализации кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ карбонатами или гидроксидами металлов М(II). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соединения изоструктурны и по-

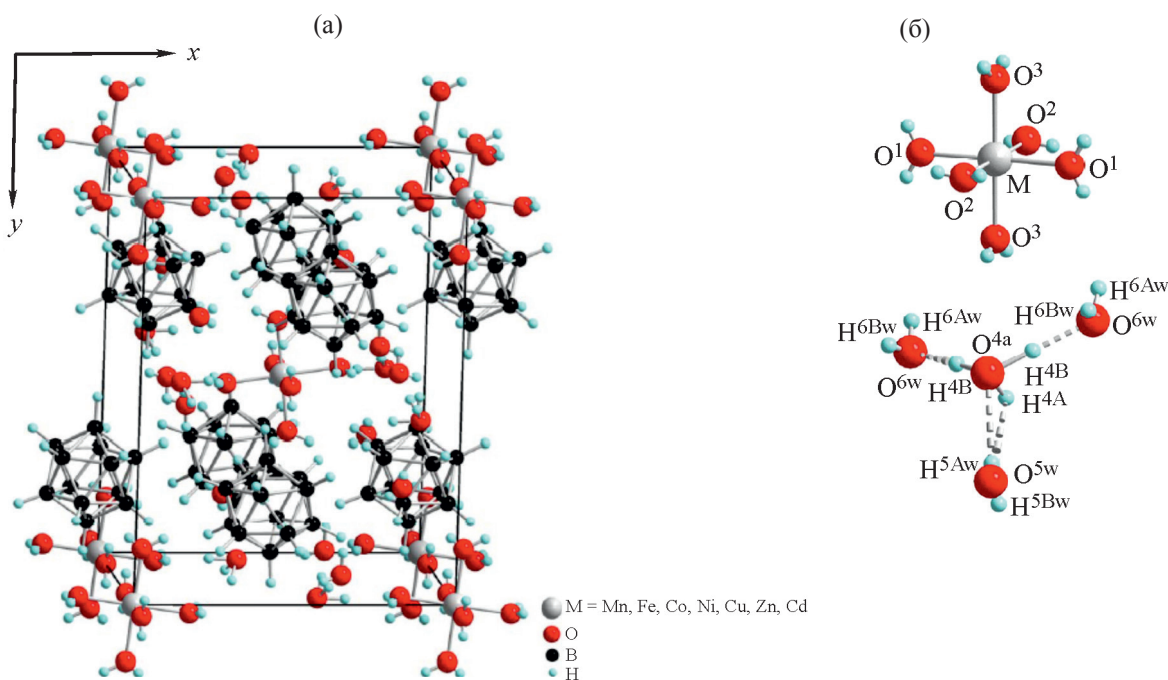


Рис. 6. Строение $[M(H_2O)_6](H_3O)_2[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$): (а) вид ячейки кристалла; (б) система В–Н...Н–О связей в структурах.

строены из октаэдрических катионов металлов(II) $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и кластерных анионов бора, которые образуют внешнюю координационную сферу (рис. 6). В данных структурах наблюдаются водородные связи $O-H \cdots H$ между атомами водорода координированных и сольватных молекул воды, а также специфические взаимодействия $B-H \cdots H-O$ между атомами водорода ВН-групп *клозо*-додекаборатного аниона, атомами водорода оксониевых катионов H_3O^+ и некоординированными молекулами воды.

Авторы [53, 54] синтезировали комплексы урана(IV) и уранила UO_2 с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Установлено, что аквакомплексы уранила содержат по одиннадцать молекул воды. Исследование их физико-химических свойств указывает на ионный характер связи комплексного аквакатиона и бороводородного аниона, что подтверждается данными РСА [53]. В структуре соединения с брутто-формулой $UO_2[B_{12}H_{12}] \cdot 11H_2O$ уранил окружен пятью атомами кислорода молекул воды. Основными структурными единицами соединения являются катион $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и некоординированные молекулы воды,

соответственно, формула соединения должна быть записана как $[UO_2(H_2O)_5][B_{12}H_{12}] \cdot 6H_2O$. Предполагается, что большой разброс в значениях длин связей и валентных углов как в координационном полиэдре урана, так и в икосаэдре $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ свидетельствует о разветвленной системе водородных связей, присутствующих в данном соединении.

В работе [55] описан синтез и строение ряда аквакомплексов редкоземельных металлов общей формулы $M_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot nH_2O$, где $M = Er, Tm, Yb, Lu$ ($n = 15$); $Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ ($n = 18$); La, Ce ($n = 20$); Pr ($n = 21$). Авторы предполагают, что непосредственное взаимодействие редкоземельный металл–анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ отсутствует, и связь носит преимущественно ионный характер.

Кроме того, описан синтез и строение еще целого ряда аквакомплексов $[Bi(H_2O)_2(OH) \cdot [B_{12}H_{12}]$, $[M(H_2O)_6]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 15H_2O$ ($M = Cr^{3+}, In^{3+}$), $[Cr(H_2O)_6](H_5O_2)[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$, $[La(H_2O)_9]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 7H_2O$, и $[M(H_2O)_9]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 15H_2O$ ($M = Pr^{3+}, Ho^{3+}$) [52], а также аквакомплексов меди(II) $[Cu(H_2O)_{5.5}][B_{12}H_{12}] \cdot 2.5H_2O$ и цинка(II) $[Zn(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 6H_2O$ [56], в которых окружение металлов образовано моле-

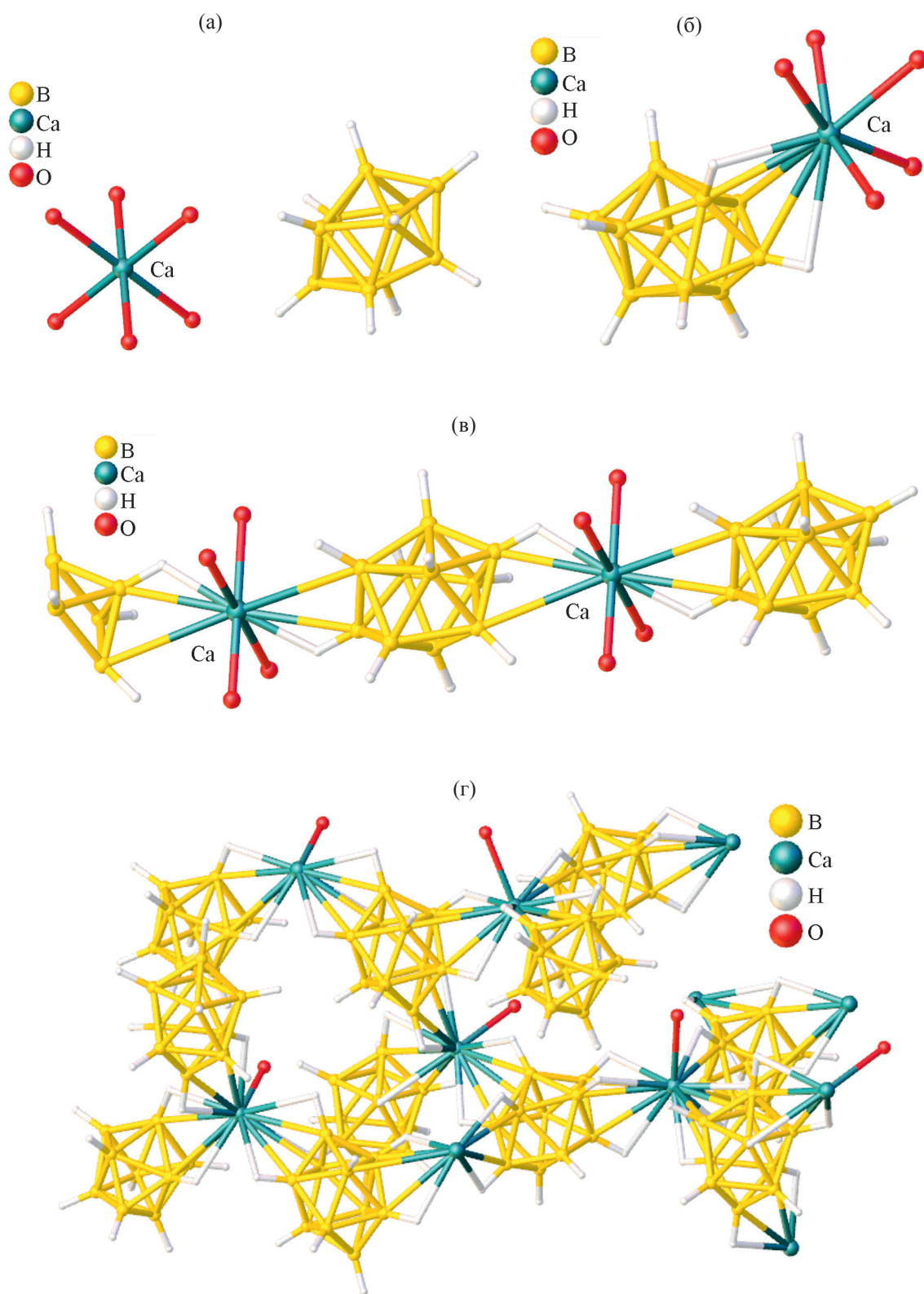


Рис. 7. Структура аквакомплексов кальция: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а), молекулярный комплекс $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}$ (б), цепочечный полимер $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ (в) и трехмерный полимер $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ (г). Атомы водорода молекул воды не показаны.

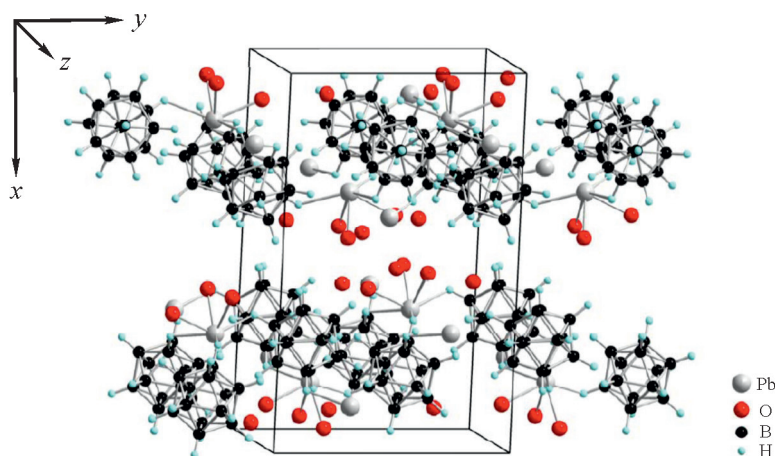


Рис. 8. Общий вид структуры $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси $[001]$.

кулами воды, при этом *квозо*-додекаборатные анионы участвуют в специфических взаимодействиях В–Н \cdots Н–О. Интересно, что соединение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{5.5}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ построено из биядерных аквакомплексов меди $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{4+}$ и кластерных анионов бора [56], а между элементами структуры обнаружены классические водородные связи и специфические связи между ВН-группами борного кластера и ОН-группами молекул воды. Формулу соединения следует записывать как $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.1.2. Аквакомплексы металлов с кластерными анионами бора в качестве лигандов

В работе [57] синтезированы и охарактеризованы методом РСА пять стехиометрических гидратов $\text{Ca}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 1, 4, 5, 6$ и 7 . В структурах аквакомплексов с числом молекул воды 6 и 7 наблюдается образование катионного комплекса $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ с анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ во внешней сфере ($[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно). Снижение содержания воды до 5 молекул приводит к образованию молекулярных комплексов $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}$, в которых координационная сфера кальция достраивается ВН-группой борного кластера. Расстояния Са–В составляют 2.911–3.062 Å, а связи Са–Н – 2.492–2.783 Å. Дальнейшее снижение содержания молекул воды приводит к образованию полимерных комплексов $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ (Са–В 2.709, 3.242 Å, Са–Н 1.982 Å) (1D-полимер) и $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]$

$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ (рис. 7) (Са–В 2.827–2.935 Å, Са–Н 2.331–2.695 Å) (трехмерный каркас). Данный вид комплексных соединений, содержащих кластерные анионы бора во внутренней координационной сфере, нехарактерен для соединений кальция(II).

В комплексе свинца(II) $\{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [52, 58] (рис. 8) атомы свинца(II) координируют три молекулы воды и три *квозо*-додекаборатных аниона, при этом расстояния Pb–Н составляют 2.50–2.68 Å.

В работе [59] методом твердофазного синтеза при взаимодействии $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и хлоридов металлов MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$) или CuCl получены аквакомплексы переходных 3d-металлов и магния(II). Методом РСА определена структура ряда аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Установлено, что строение соединений коррелирует с вышеописанными данными. Нагревание октаэдрических аквакомплексов в вакууме привело к получению комплексов $\{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}$, ряд соединений охарактеризован методом РСА ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Интересно, что в полученных соединениях наблюдается координация икосаэдрического борного кластера атомом металла, аналогично обнаруженной в аквакомплексах кальция с *квозо*-додекаборатным анионом. Данный факт объясняется снижением координационного числа металла до КЧ 4 за счет удаления молекул воды и достраиванием координационной сферы металла до КЧ 6 ВН-группами присутствующего в соединении икосаэдра (рис. 9).

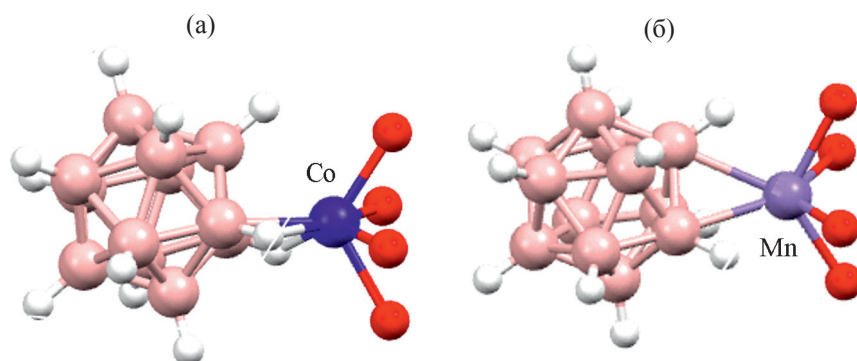


Рис. 9. Фрагмент структуры аквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (а), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (б).

Получение комплексов с координированными кластерными анионами для катионов кальция(II), кобальта(II) и магния(II) нехарактерно.

2.1.3. Аквакомплексы металлов с пергалогенированными производными кластерных анионов бора

Ряд изученных и представленных в литературе аквакомплексов металлов с пергалогенированными производными кластерных анионов бора не столь разнообразен.

В работах [60–63] получены и идентифицированы аквакомплексы меди(II), европия(III) и уранила с декахлор-клезо-декаборатным анионом состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [60], $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [61], $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [62] $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]_3$ [63]. Комплексы образуются в ходе реакций нейтрализации при взаимодействии соответствующих карбонатов или оксидов с кислотой $[(\text{H}_3\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Методом РСА установлено строение комплексов. Так, комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [61] построен из октаэдров $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые связаны сольватными молекулами воды в бесконечные цепи. Между цепями расположены кластерные анионы бора. В комплексе $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [62] внутреннюю координационную сферу уранила формируют молекулы воды, при этом перхлорированные анионы $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ выступают в качестве противоионов и не взаимодействуют с уранильной группой.

Строение аквакомплекса европия(III) состава $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]_3$ установлено в работе [63] и базируется на данных косвенных методов физико-

химического анализа, включающих ИК спектроскопию, элементный анализ и термогравиметрию. Авторами показана возможность использования комплекса $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]_3$ в качестве прекурсора в твердофазных реакциях, сопровождающихся гидролизом и приводящих к получению солей общей формулы $(\text{HL})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ с протонированными органическими лигандами L [L = 7-амино-4-метилкумарин или 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол] в качестве катионов.

Для пергалогенированных производных клозо-додекаборатного аниона методом РСА определено строение аквакомплекса никеля(II) с перхлорированным производным состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который был получен при нейтрализации кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ карбонатом никеля [64]. Авторами установлено, что нагревание соединения выше 30°C приводит к потере кристаллизационных молекул воды и образованию комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (рис. 10).

Строение аквакомплексов щелочноземельных металлов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ (M = Ca, Sr), $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$, $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$, $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$, а также кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ (M = Co, Ni, Zn) с додекафтор-клезо-додекаборатным анионом описано в работе [65]. Соединения исследованы методом РСА и ИК спектроскопии, изучены слабые O–H...F водородные связи между катионными комплексами металлов и кластерным анионом бора. Комплексы с 6 и 7 молекулами воды построены из катионных аквакомплексов металлов и кластерных анионов бора; в комплексах бария с низким содержанием воды $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]\}_n$

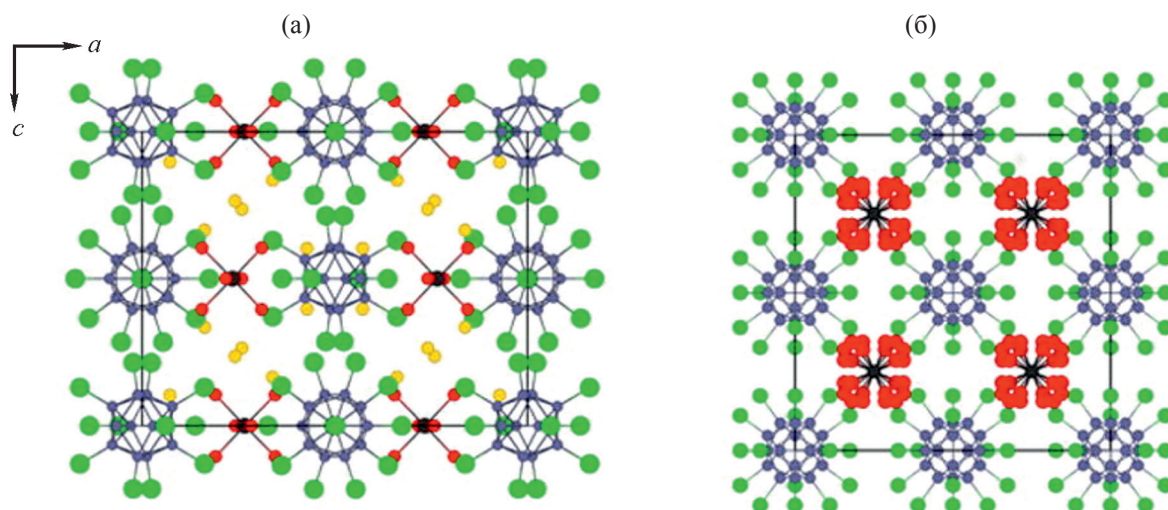


Рис. 10. Структура комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (б).

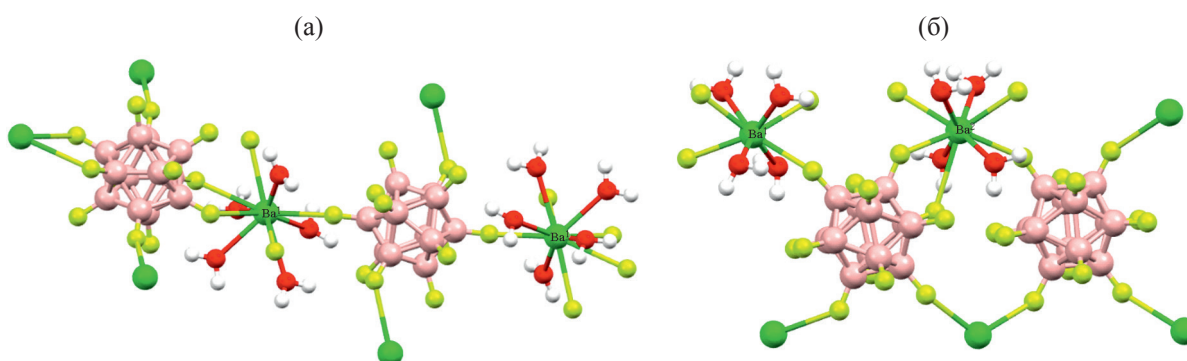


Рис. 11. Фрагмент структур $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ (а) и $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ (б).

и $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]\}_n$ наблюдается координация кластерного аниона бора атомом металла. Строение аквакомплексов бария с координированными борными кластерами представлено на рис. 11.

2.2. Молекулы спиртов в качестве лигандов

Молекулы органических растворителей в реакциях комплексообразования в отсутствие конкурентоспособных органических и неорганических лигандов способны участвовать в формировании внутренней координационной сферы атома металла. Кроме того, природа растворителей и возможность образования комплексов состава $[\text{M}(\text{Solv})_m][\text{B}_n\text{H}_n]$ в значительной степени оказывают влияние на механизм реакций комплексообразования и строение конечных продуктов реакций.

В работе [66] изучены процессы механоактивации солей $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и MCl_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$), в ходе которой при последующем выделении целевых соединений путем добавлением этанола или метанола и сушкой в динамическом вакууме был получен ряд комплексных соединений с молекулами спиртов в качестве лигандов. Кристаллические структуры *клозо*-боратов с комплексными катионами, содержащими координированные молекулы растворителей-спиртов, охарактеризованы совокупностью физикохимических методов анализа, включающих термогравиметрический анализ, инфракрасную спектроскопию, порошковую дифракцию на синхротроне и теоретические расчеты *ab initio*. Комплексы с различным содержанием молекул растворителя были получены в ходе

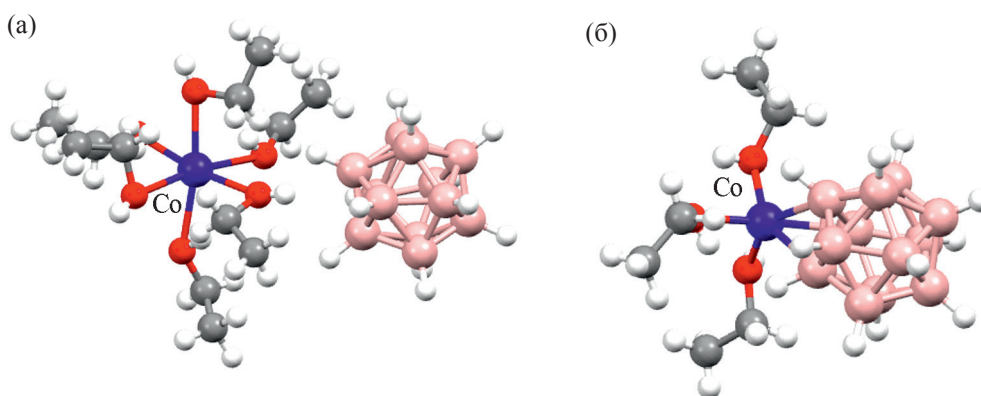


Рис. 12. Фрагмент кристаллической структуры комплексов $[\text{Co}(\text{Et}_3\text{OH})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (а), $[\text{Co}(\text{Et}_3\text{OH})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (б).

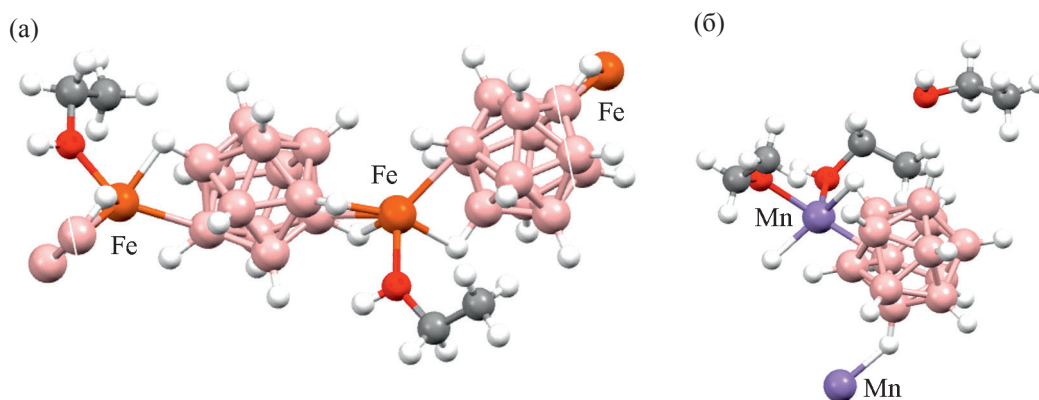


Рис. 13. Фрагмент кристаллической структуры комплексов $[\text{Fe}(\text{Et}_3\text{OH})][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (а), $[\text{Mn}(\text{Et}_3\text{OH})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (б).

термического высушивания соединений, которое приводит к снижению числа координированных молекул спиртов (до четырех, трех), а также к получению нейтральных смешанно-лигандных комплексов с координированными молекулами спиртов и *клозо*-додекаборатным анионом (рис. 12б).

Снижение молекул растворителя приводит к образованию полимерных комплексов $\{\text{M}(\text{Solv})_n[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}$ ($\text{Solv} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, n = 1, 2, 3$) (рис. 13). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплексы, содержащие шесть молекул растворителя, построены из катионов $[\text{M}(\text{Solv})_6]^{2+}$ ($\text{Solv} = \text{MeOH}, \text{EtOH}$) и анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (рис. 12а).

2.3. Молекулы диметилформамида и диметилсульфоксида в качестве лигандов

Комплексы кобальта(II) и никеля(II) состава $[\text{M}(\text{Solv})_6][\text{B}_n\text{H}_n]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}; \text{Solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}, n = 10, 12$) образуются при взаимодействии ониевых солей $(\text{Cat})_2[\text{B}_n\text{H}_n]$ с соответствующими хлоридами или нитратами металлов в ДМФА или ДМСО [67–69]. Соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа, включающих ИК спектроскопию и РСА. Авторы отмечают, что в ИК спектрах комплексов $[\text{M}(\text{Solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{Solv} = \text{DMF}$ или DMSO) присутствует мультиплетно расщепленная полоса валентных колебаний ВН-связей $\nu(\text{ВН})$ в области $2550\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, характеризующая наличие специфических межмолекулярных взаимодействий

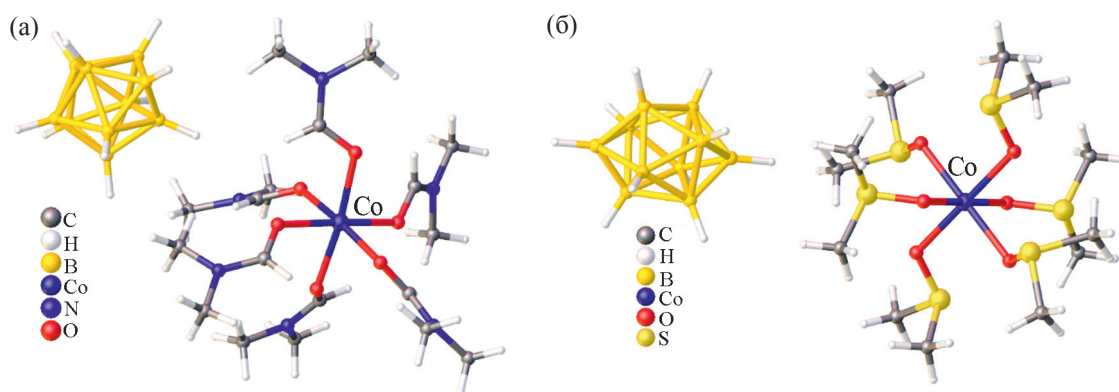


Рис. 14. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Co}(\text{Solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, Solv = DMF (а), DMSO (б).

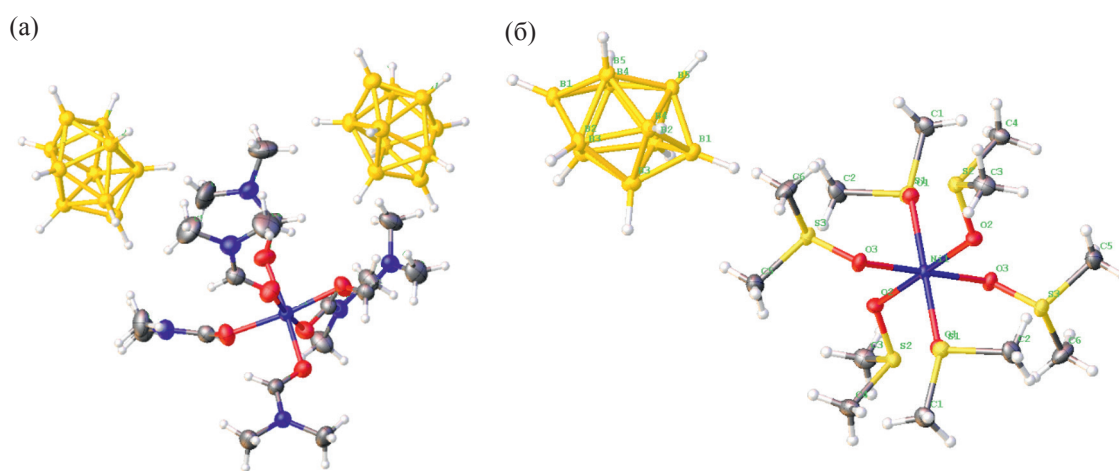


Рис. 15. Фрагмент кристаллической структуры комплексов $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а) и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (б).

между ВН-группами кластерного аниона бора и СН-группами координированных молекул растворителя.

Согласно данным PCA [67], кристаллы $[\text{Co}(\text{Solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ построены из centrosymmetric комплексных катионов $[\text{CoL}_6]^{2+}$ (L = DMF или DMSO) и *клозо*-декаборатных анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, которые расположены во внешней координационной сфере комплексов (рис. 14).

По данным PCA, монокристаллы комплексов $[\text{Ni}(\text{Solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [68], выделенные из описанных выше реакционных растворов, состоят из комплексных катионов $[\text{Ni}(\text{Solv})_6]^{2+}$ (L = DMF или DMSO). Длины связей Ni–O составляют 2.042(1)–2.070(2) Å в комплексе с диметилформамидом и 2.048(1)–2.083(1) в комплексе с диметилсульфоксидом (рис. 15). В структуре $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$

комплексный катион расположен на поворотной оси второго порядка, в структуре $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ – в центре симметрии.

В комплексах $[\text{M}(\text{Solv})_6][\text{An}]$ (M = Co, Ni; Solv = DMF, DMSO) [67, 68] наблюдаются межмолекулярные взаимодействия ВН \cdots НС между атомами водорода *клозо*-декаборатного аниона и атомами водорода СН-групп координированных молекул растворителей, что хорошо согласуется с данными ИК спектроскопии. В комплексах кобальта(II) реализуется наименьшая длина межмолекулярных взаимодействий, которая составляет 2.27 Å (для $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$) и 2.17, 2.21 Å (для $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$).

Авторами [70, 71] получены и идентифицированы аналогичные комплексы цинка(II) и кадмия(II) $[\text{M}(\text{Solv})_6][\text{B}_n\text{H}_n]$, где (Solv = DMF, DMSO;

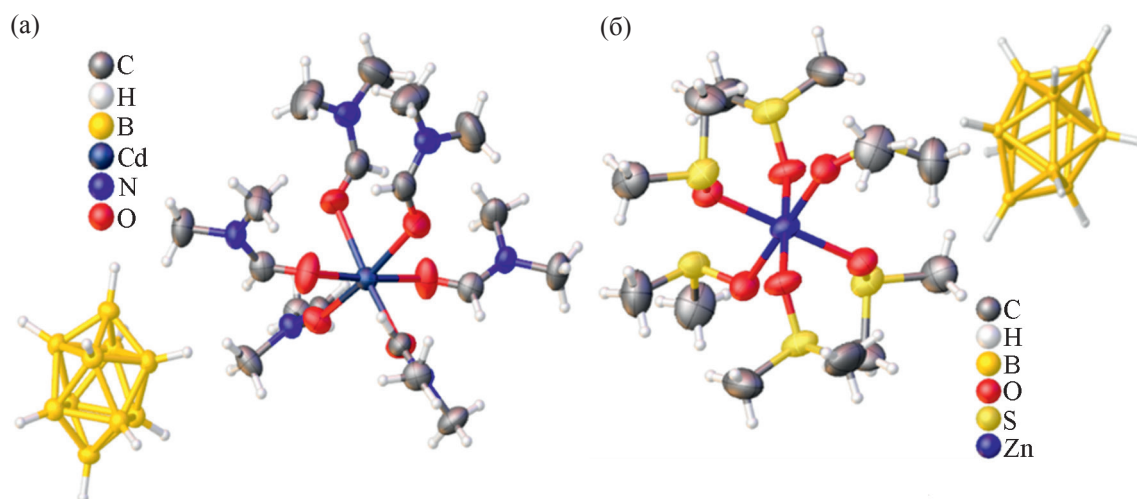


Рис. 16. Строение комплексов (а) $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и (б) $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

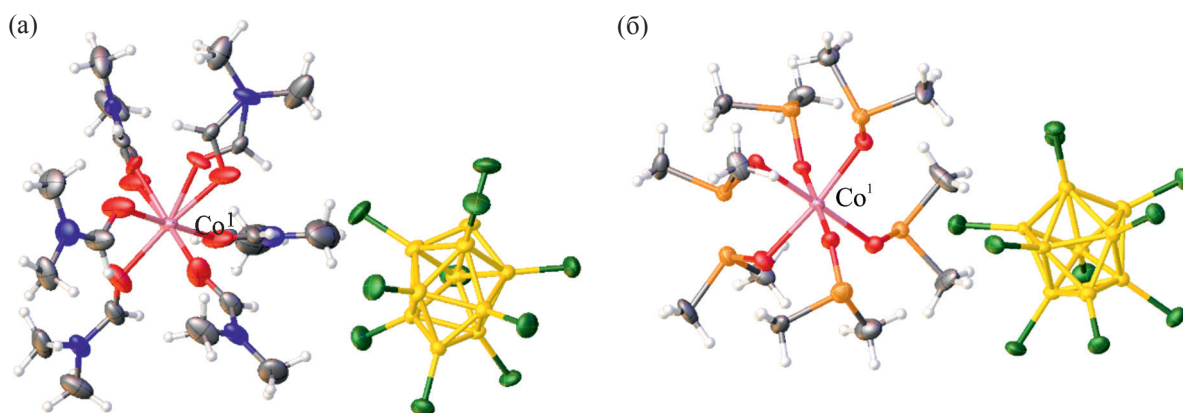


Рис. 17. Строение комплексов кобальта $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (а) и $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (б).

$n = 10, 12$). Комплексы с *κ*-додекаборатным анионом получены при взаимодействии алкиламмониевых солей аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с нитратами соответствующих металлов в ДМФА или ДМСО. В случае *κ*-додекаборатного аниона, по данной методике получены только комплекс $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6] \cdot [\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Комплексы с диметилформамидом $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$) образуются при перекристаллизации предварительно синтезированных гексааквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ в ДМФА.

Согласно данным РСА, соединения $[\text{M}(\text{Solv})_6] \cdot [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}); \text{Solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$) [70, 71] построены из комплексных катионов $[\text{M}(\text{Solv})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (рис. 16). В

структурах $[\text{M}(\text{Solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ кластерные анионы бора образуют специфические контакты $\text{BH} \cdots \text{HC}$ с атомами водорода метильных групп молекул ДМФА или ДМСО, длины контактов находятся в диапазоне 2.23–2.70 Å.

В работе [72] описаны синтез и строение комплексов кобальта(II) и никеля(II) $[\text{M}(\text{Solv})_6] \cdot [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{Solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$). Авторы отмечают, что в ИК спектрах данных соединений присутствуют полосы валентных колебаний, соответствующие координированным молекулам растворителя: для молекул ДМФА $\nu(\text{CO})$ 1640 cm^{-1} ; для молекул ДМСО $\nu(\text{SO})$ 1004 cm^{-1} . Кристаллы $[\text{Co}(\text{Solv})_6] \cdot [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ построены из катионов $[\text{Co}(\text{Solv})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ (рис. 17). Молекулы диметил-

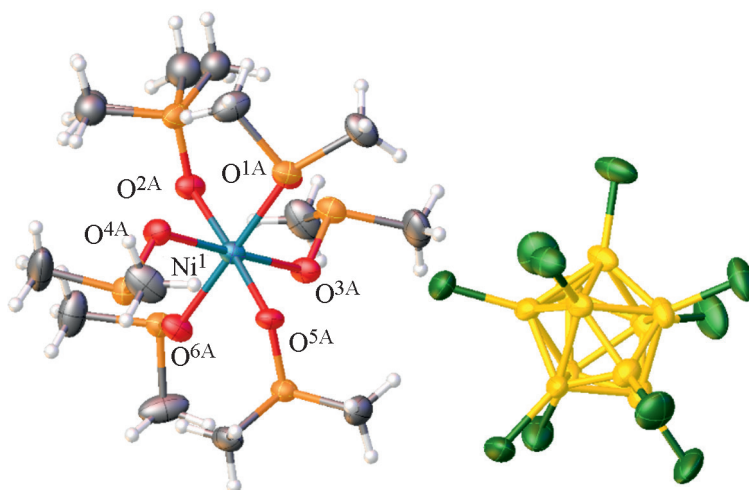


Рис. 18. Строение комплекса $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

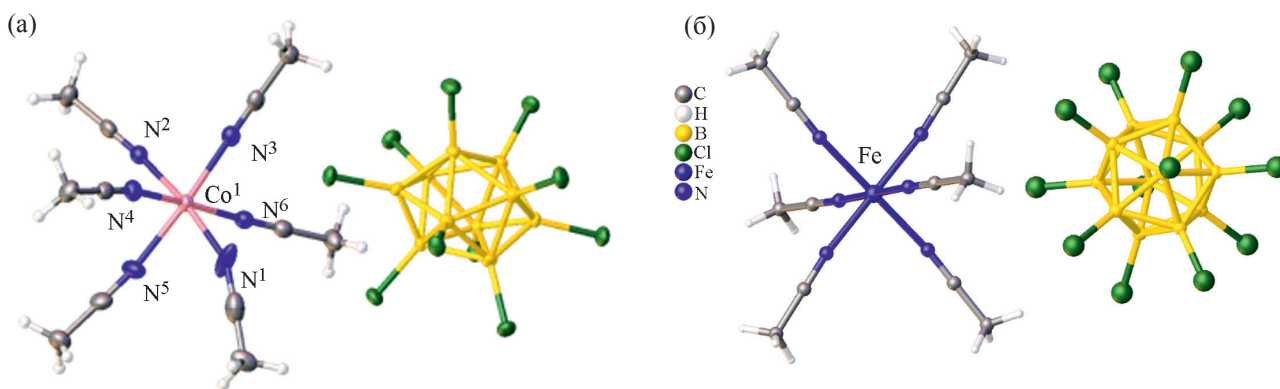


Рис. 19. Строение комплексов $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (а) и $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (б).

формамида в катионном комплексе кобальта(II) $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ разупорядочены, на рисунке представлено одно из их положений. Строение комплекса $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ приведено на рис. 18.

В комплексе $\text{UO}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 6\text{DMSO}$ авторами установлено, что координационную сферу уранила заполняют нейтральные молекулы диметилсульфоксида, а перхлорированное замещенное производное располагается во внешней сфере [73].

Стоит отметить, что вышеописанные комплексы металлов общей формулы $[\text{M}(\text{Solv})_m][\text{B}_n\text{H}_n]$, где $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$, DMF, DMSO показали свою эффективность в качестве стартовых реагентов в твердофазных реакциях взаимозамещения лигандов. Так, возможность легкой замены молекул растворителей на молекулы органических лигандов позволя-

ет использовать комплексы цинка(II) и кадмия(II) в качестве исходных реагентов для получения новых соединений с органическими лигандами, обладающих люминесцентными свойствами [74–77].

2.4. Молекулы ацетонитрила в качестве лигандов

Первым комплексом с молекулами ацетонитрила в качестве внутрисферных лигандов и *клозо*-декаборатным анионом является комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [78], строение которого предположено авторами на основании ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Для декахлор-*клозо*-декаборатного аниона в работе [72] описан комплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, полученный при взаимодействии триэтиламониевой соли кластерного

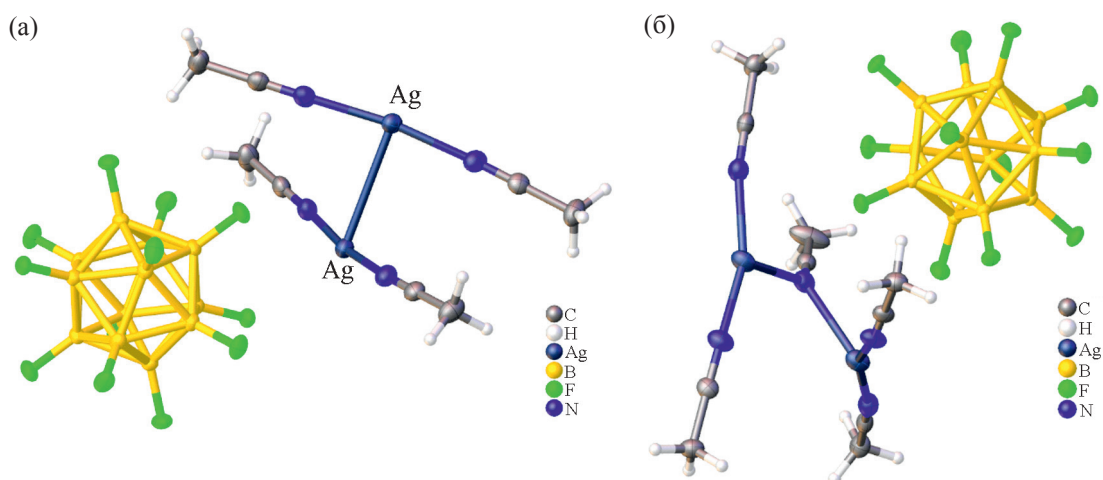


Рис. 20. Строение биядерных комплексов серебра $[\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ (а), $[\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ (б).

аниона бора с хлоридом кобальта(II) в ацетонитриле. Методом рентгеноструктурного анализа авторами установлена структура данного соединения (рис. 19а).

Аналогичный комплекс железа(II) $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6] \cdot [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (рис. 19б) [79] получен в качестве побочного продукта при взаимодействии комплекса железа(II) (2,2,6,6-тетраметилпиперидил)сила[1] ферроценофана с $[\text{CNPPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$.

Авторы [80] изучили реакции комплексообразования серебра в ацетонитриле в присутствии додекафтор-клозо-додекаборатного аниона и получили целый ряд комплексов серебра(I) с молекулами ацетонитрила в качестве лигандов: $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$, $[\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$, $[\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$. Строение комплексов с биядерными катионами серебра представлены на рис. 20.

Аналогичный катионный комплекс тетра-кис(ацетонитрил)серебра(I) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot [\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]$ получен при использовании в качестве исходного реагента амино-ундекахлор-клозо-додекаборатного аниона [81].

3. СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ

Анализ литературных данных позволил установить, что в реакциях комплексообразования ме-

ди(I) молекулы ацетонитрила могут участвовать в качестве лигандов при формировании внутренней координационной сферы металла наряду с молекулами неорганических лигандов (анионов $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$), а также дополнять координационное окружение металлов в присутствии органических лигандов.

3.1. Биядерные комплексы меди(I) с координированными молекулами ацетонитрила и кластерными анионами бора

В работе [82] при взаимодействии $\{\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}$ с ацетонитрилом в присутствии трифторуксусной кислоты получен биядерный комплекс меди(I) $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. В данном соединении клозо-декаборатный анион координирован атомом металла апикальным ребром $\text{B}^1\text{--B}^2$ и ребром, соединяющим два экваториальных пояса $\text{B}^3\text{--B}^6$ за счет трехцентровых двухэлектронных связей CuHNB [расстояния Cu--B(H) 2.25(2)–2.29(2), расстояния Cu--H(B) 1.82–1.95 Å, угол CuHNB 109°] (рис. 21).

В комплексе геометрия борного остова существенно искажена со стороны вершин, которые не участвуют в координации к атому меди(I). Апикальные ребра противоположной вершины полиэдра сильно укорочены [1.50(2) и 1.55(2) Å], связь $\text{B}^4\text{--B}^5$ фактически разорвана [2.10(3) Å], а фрагмент $\text{B}^1\text{--B}^4\text{--B}^5\text{--B}^8$ уплощен (перегиб по линии $\text{B}^4\text{--B}^5$ составляет 13.6°).

Авторами [83] в ходе изучения процесса ступенчатого замещения лигандов в комплексе

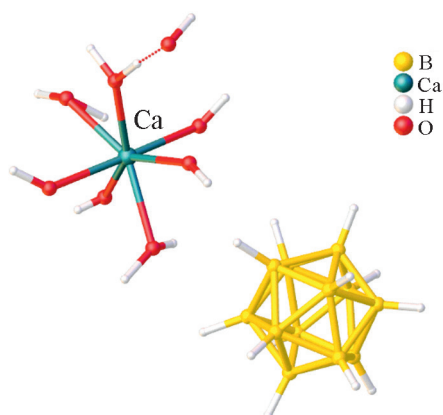


Рис. 21. Строение комплекса $\{Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]\}$.

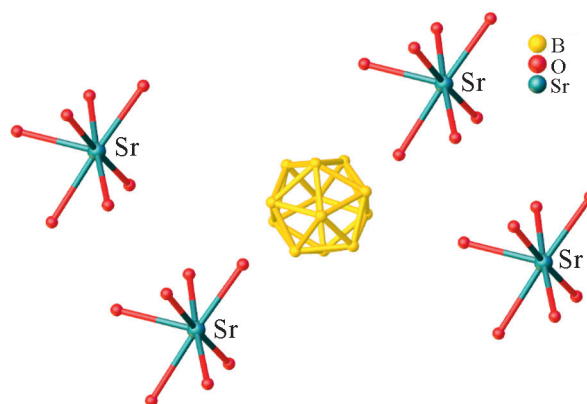
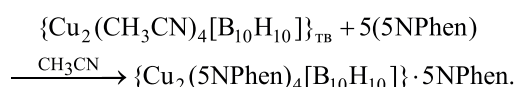
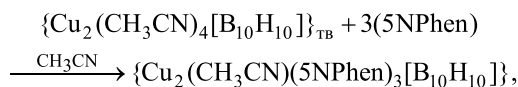


Рис. 22. Строение комплекса $1-2, 7-10 \{Cu_2(CH_3CN) \cdot (5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]\}$.

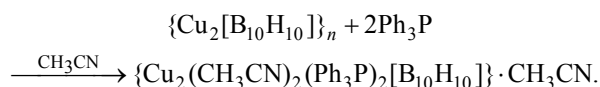
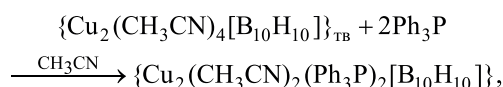
меди(I) $\{Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]\}$ на молекулы фенантридина (5Nphen) выделены комплекс 1-2, 7(8)-10 $\{Cu_2(CH_3CN)(5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]\}$ и сокристалл 1-2, 7(8)-10 $\{Cu_2(CH_3CN)(5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]\} \cdot 5Nphen$. Данные соединения получены в результате гетерофазной реакции в ацетонитриле при различном соотношении металл–лиганд.



Для полученного биядерного комплекса меди(I) $\{Cu_2(CH_3CN)(5NPhen)_3[B_{10}H_{10}]\}$ выполнено рентгеноструктурное исследование, в ходе которого установлено, что кластерный анион координирован атомом меди по апикальным ребрам при разных вершинах, при этом в кристаллах наблюдается сокристаллизация энантимеров 1-2, 7-10 и 1-2, 8-10 (рис. 22). Самая короткая связь Cu^2-N^4 с молекулой CH_3CN составляет $1.970(6) \text{ \AA}$; связь Cu^2-N^3 с молекулой 5Nphen [$1.993(5) \text{ \AA}$] короче аналогичных связей, образованных атомом Cu^1 [2.030 и $2.046(5) \text{ \AA}$ соответственно]. Связи между атомом Cu^1 и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ($Cu-B$) 2.030 и $2.046(5) \text{ \AA}$, напротив, короче аналогичных связей, образованных атомом Cu^2 [2.294 и $2.305(8) \text{ \AA}$].

В ходе исследования аналогичного процесса замещения лигандов в ком-
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 3 2022

плексе $\{Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]\}$ на молекулы трифенилфосфина получен комплекс $\{Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]\}$. Авторы отмечают, что при проведении гомогенной реакции комплексообразования образуется сольват $\{Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]\} \cdot CH_3CN$, в то время как при проведении гетерофазной реакции – такой же комплекс, но не содержащий молекулы растворителя.



Строение обоих комплексов приведено на рис. 23. Координационное окружение атомов меди(I) образуют атом азота молекулы ацетонитрила, атом фосфора молекулы трифенилфосфина и апикальное ребро борного кластера. В обоих комплексах борводородный кластер координирован атомом металла по ребрам 1-2 и 6(9)-10 (наблюдается сокристаллизация соответствующих энантимеров). Расстояния $Cu-B$ в комплексах $\{Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]\}$ и $\{Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]\} \cdot CH_3CN$ составляют $2.2455(18)$, $2.2890(18)$ и $2.264(2)$ – $2.297(2) \text{ \AA}$ соответственно [83].

В работе [84] нейтрализацией кислоты $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ оксидом меди(I) с последующей

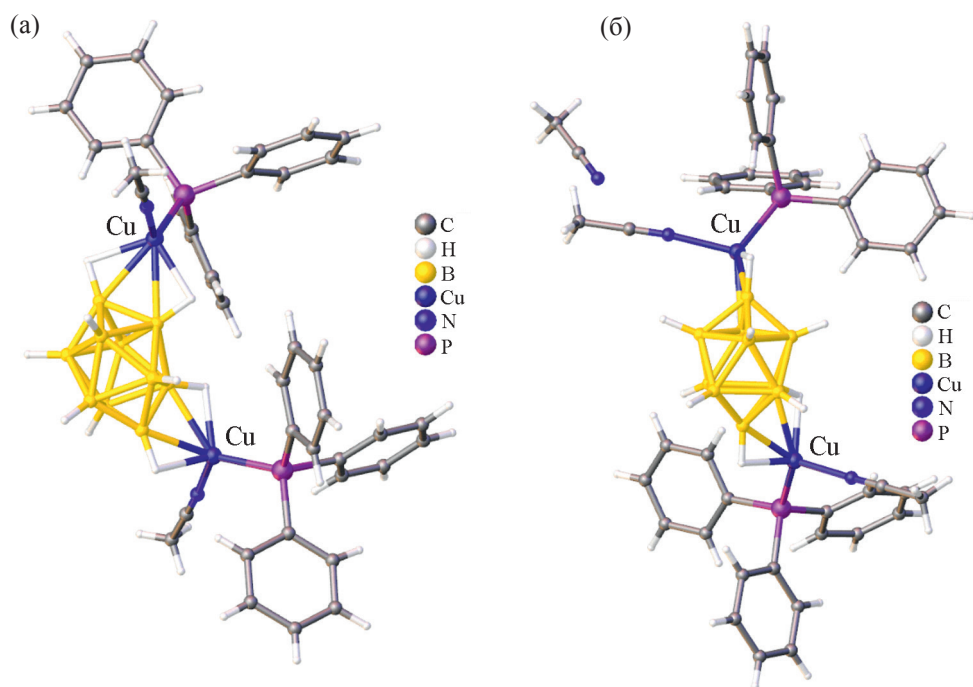


Рис. 23. Структура комплексов 1-2, 6-10 $\{\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}$ (а) и 1-2, 6-10 $\{\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (б).

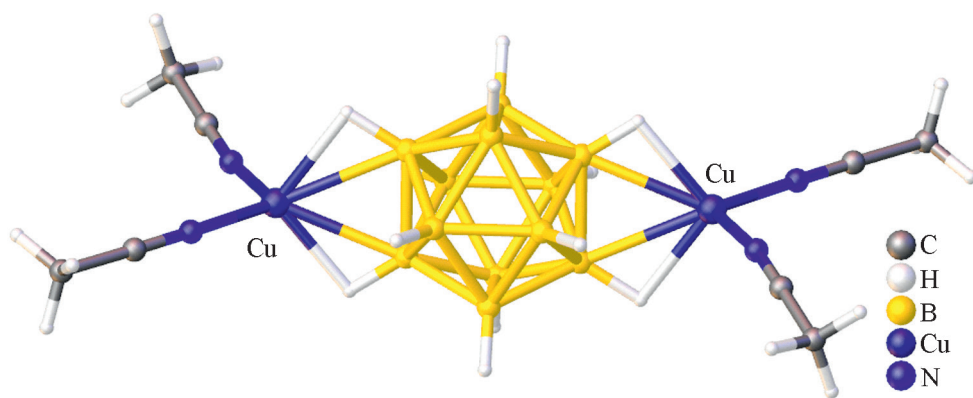


Рис. 24. Структура центросимметричного комплекса $\{\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}$.

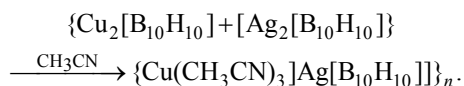
перекристаллизацией в ацетонитриле получен биядерный комплекс меди(I) с молекулами ацетонитрила в качестве лигандов и *клозо*-додекаборатным анионом во внутренней сфере комплекса $\{\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}$ (рис. 24). Согласно данным РСА, кластерный анион бора в полученном центросимметричном молекулярном комплексе координирован двумя атомами металла по двум противоположным ребрам борного полиэдра с образованием трехцентровой двухэлектронной связи МНВ. Расстояния Cu–B составляют 2.228 и 2.351 Å.

3.2. Полимерные комплексы серебра(I) с координированными молекулами растворителей и кластерными анионами бора

Большое сродство серебра(I) к кластерным анионам бора приводит к формированию координационных 1D, 2D или 3D полимеров с анионами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ и молекулами растворителей в качестве лигандов.

В работе [82] синтезирован и охарактеризован полимерный комплекс $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3] \cdot$

$[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]\}_n$, который образуется при взаимодействии $\{\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}$ и $\{\text{Ag}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}$ в ацетонитриле с добавлением трифторуксусной кислоты.



Методом РСА определено строение комплекса $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}[\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]\}_n$. Установлено, что кристаллы сформированы комплексными катионами меди(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$, которые располагаются в пустотах бесконечных цепей анионного комплекса серебра(I) $\{\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n^-$ (рис. 25). В полученном соединении геометрия борного кластера существенно искажена. Длины связей $\text{Ag}-\text{B}^2$, $\text{Ag}-\text{B}^1$ и $\text{Ag}-\text{B}^5$ равны 2.547(7), 2.656(8) и 2.758(9) Å соответственно. Плоское тригональное окружение атомов меди образуют атомы азота молекул ацетонитрила. Два удлиненных контакта с группами B^4-H^4 дополняют координацию атома металла до тригонально-бипирамидальной $[\text{Cu}-\text{B}(\text{H})]$ 3.319(7), $\text{Cu}-\text{H}(\text{B})$ 2.40(7) Å, угол CuNB 141°, формируя слои.

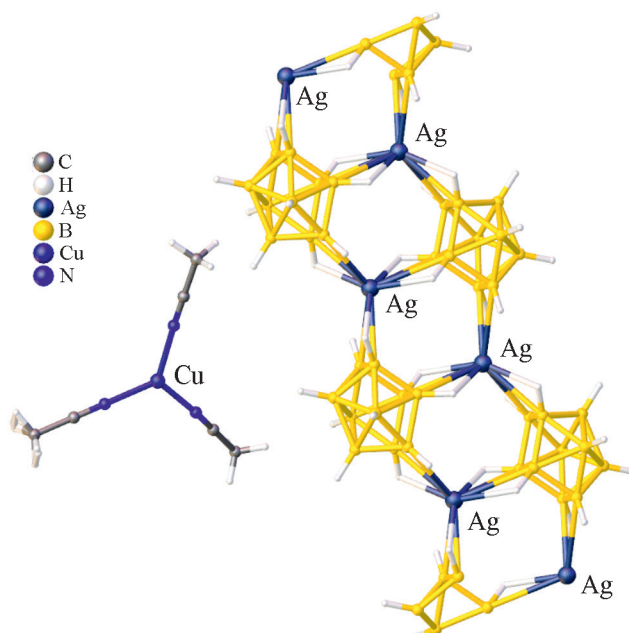


Рис. 25. Строение комплекса $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+ \cdot [\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^-\}_n$.

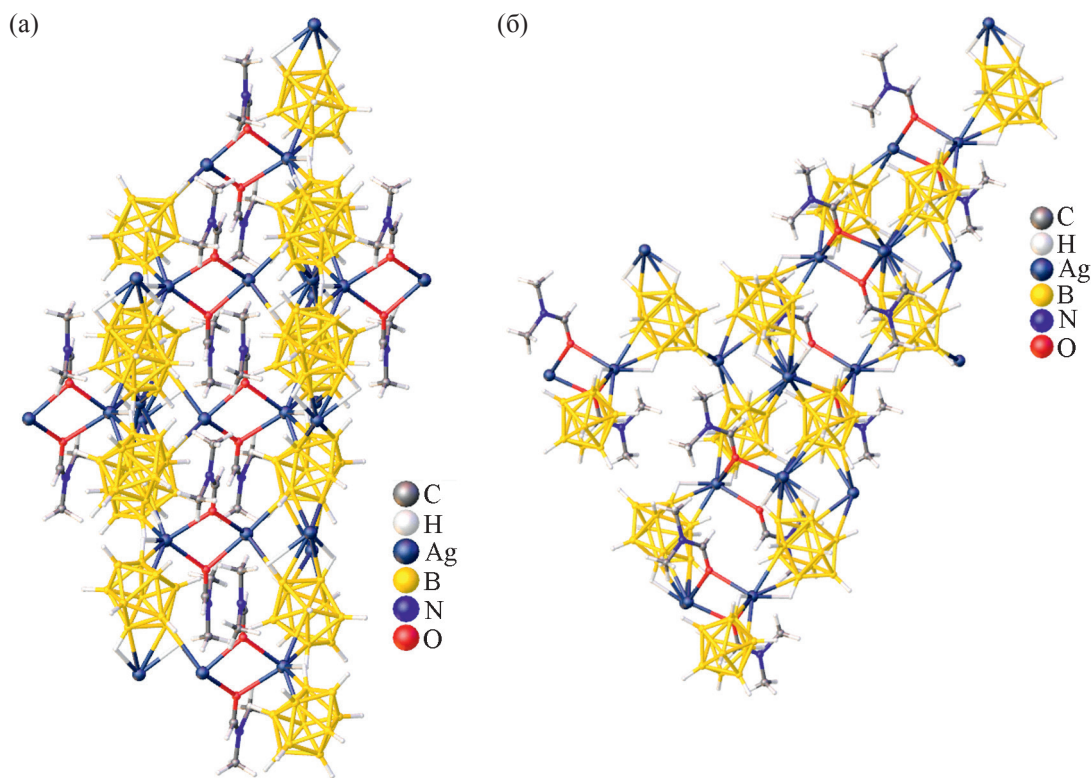


Рис. 26. Строение трехмерного каркаса в полимере $\{\text{Ag}_2(\text{DMF})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\}_n$ в направлении $[110]$ (а) и $[100]$ (б).

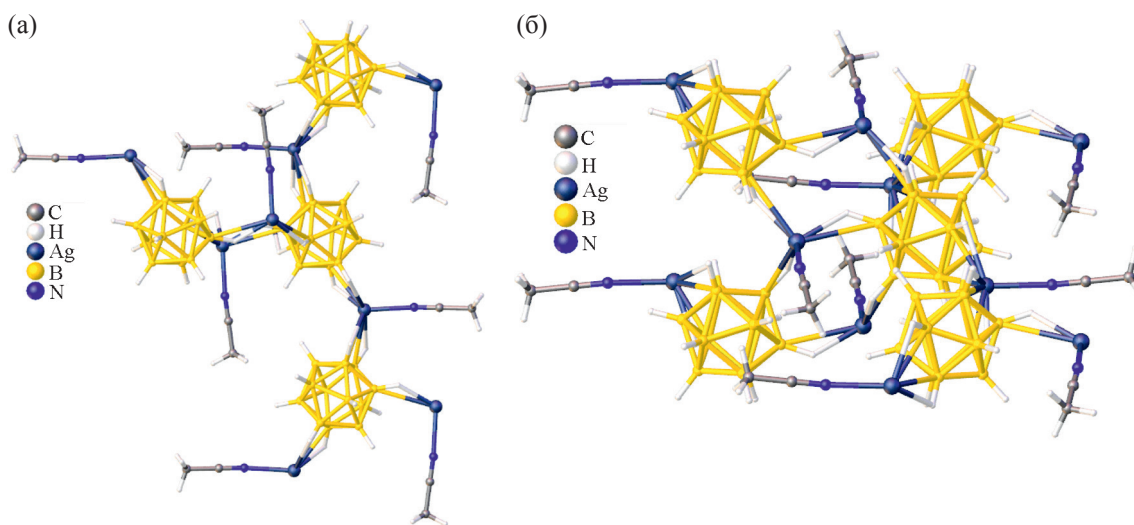


Рис. 27. Строение трехмерного каркаса в полимере $\{(AgCH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]\}_n$ в направлении $[100]$ (а) и $[101]$ (б).

Известен комплекс серебра(I) с молекулами ДМФА в качестве лигандов – $\{Ag_2(DMF)[B_{10}H_{10}]\}_n$ [85] (рис. 26).

В комплексе восемь из десяти ВН-групп икосаэдрического аниона участвуют в координации к атомам серебра с образованием трехцентровых двухэлектронных связей AgНВ. Авторы отмечают, что участие такого количества атомов бора в координации приводит к существенному уширению полосы валентных колебаний ВН связей, $\nu(BH)_{MNB}$ в ИК спектре соединения. В структуре соединения присутствуют четыре типа атомов серебра, окружение которых образуют *клозо*-декаборатные анионы и молекулы диметилформаида, КЧ всех атомов серебра равно 4+2.

В работе [86] при взаимодействии тетрабутиламмониевой соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с нитратом серебра в ацетонитриле получен комплекс серебра с координированными молекулами ацетонитрила и *клозо*-додекаборатным анионом $\{Ag(CH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]\}$. Методом РСА установлено (рис. 27), что катионы серебра в соединении кристаллографически различны. Катион Ag1 координируют два *клозо*-додекаборатных аниона трехцентровыми связями AgНВ, при этом координационная сфера вокруг атома серебра является незначительно искаженной квадратной пирамидой, которая построена из четырех атомов водорода двух кластерных анионов бора, выступающих

в качестве основания пирамиды, и лигандом L в вершине. Катион Ag2 координирует три *клозо*-додекаборатных аниона трехцентровыми связями AgНВ. При этом три атома водорода и лиганд L образуют вокруг атома серебра Ag² тетраэдр. Катионы Ag² и анионы формируют зигзагообразные цепи в направлении *a*, в котором атомы серебра координируют три борных остова через связи AgНВ. Катионы Ag² и анионы формируют другую цепь. Эти цепи и цепи катионов Ag² связаны друг с другом так, что реализуется пространственное трехмерное связывание.

3.3. Полимерные комплексы серебра(I) с координированными молекулами растворителей и замещенными производными кластерных анионов бора

Авторами [87] методом рентгеноструктурного анализа определено строение комплекса серебра $[Ag(CH_3CN)_3]_2\{Ag_2[2-B_{10}H_9F]_2\}$ с монофторзамещенным производным *клозо*-декаборатного аниона. Соединение получено при взаимодействии $(Ph_4P)_2[2-B_{10}H_9F]$ с трифторацетатом серебра. Установлено, что структура комплекса состоит из димерных фрагментов $\{Ag_2[2-B_{10}H_9F]_2\}^{2-}$, которые связаны с двумя катионными комплексами серебра $[Ag(CH_3CN)_3]^+$ (рис. 28). Центросимметричные димеры связаны длинными контактами $Ag \cdots N$ 2.36 Å, формируя двойные цепи. Четыре

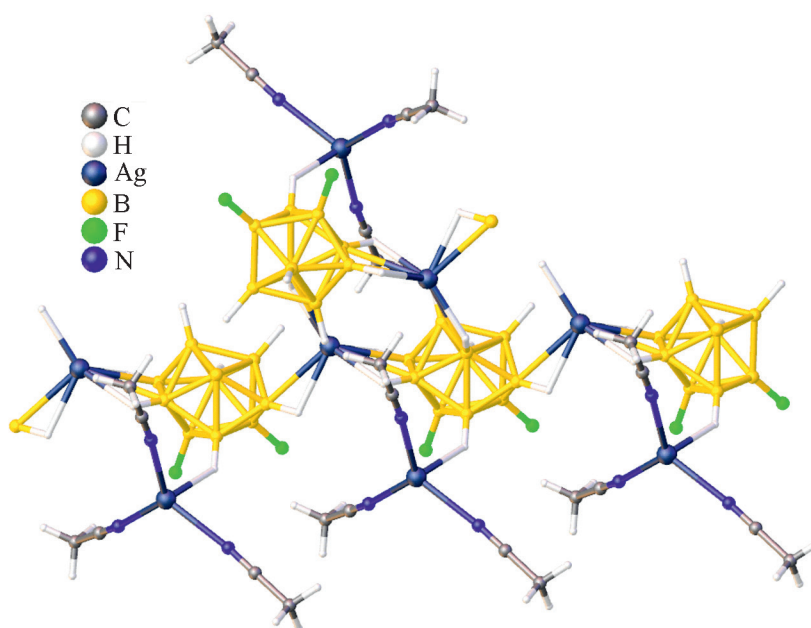


Рис. 28. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2\{\text{Ag}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]_2\}_n$ (атом фтора разупорядочен по двум позициям).

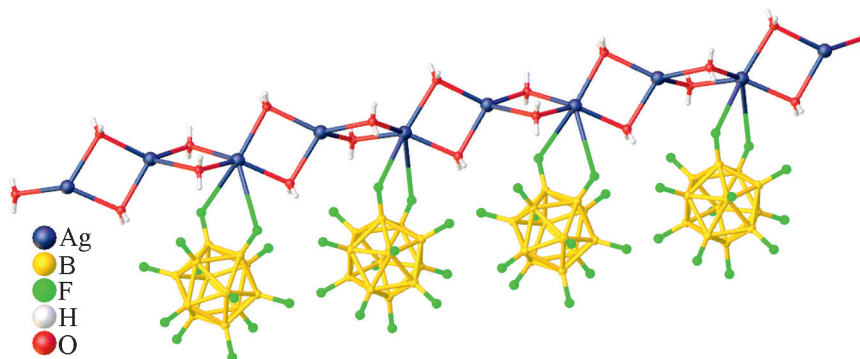


Рис. 29. Строение комплекса $\{\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]\}_n$.

атома водорода трех различных кластерных анионов формируют искаженный тетраэдр вокруг атома Ag^1 . Расстояния $\text{Ag}^1\text{-H}$ составляют 2.02(5)–2.25(5) Å. Три атома азота и два атома водорода формируют незначительно искаженную тригональную бипирамиду вокруг атома Ag^2 . Структурные единицы AgN_3 образуют практически плоский треугольник. Расстояния $\text{Ag}^2\text{-N}$ 2.2–2.3 Å, расстояния $\text{Ag}^2\text{-H}$ 2.16(4)–2.36(5) Å.

В работе [88] описан синтез и строение полимерного комплекса $\{\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]\}_n$ с перфтор-

рированным производным *клозо*-додекаборатным аниона. Комплекс образуется при кристаллизации в водном растворе образца, полученного в ходе термического удаления легко уходящих молекул ацетонитрила из координационной сферы комплекса $[\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]_n$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, структура $\{\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]\}_n$ (рис. 29) построена из бесконечных цепей, образованных атомами серебра, связанными между собой молекулами воды, выступающими в роли мостиковых лигандов. Координационная сфера атомов серебра дополняется

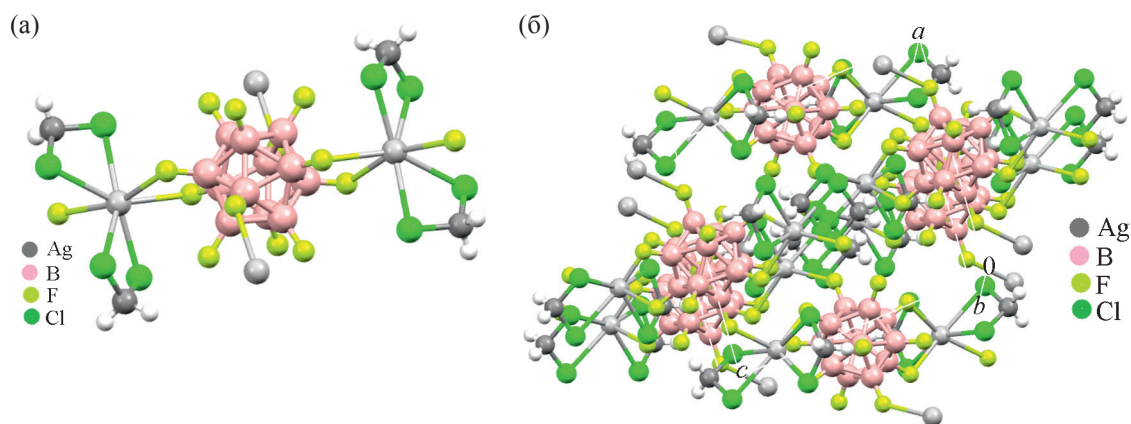


Рис. 30. Кристаллическая структура $\{Ag_2(CH_2Cl_2)_2[B_{12}F_{12}]\}_n$: фрагмент структуры (а), фрагмент упаковки (б).

атомами фтора борводородного кластера до 4+2. Расстояния Ag–O составляют 2.371(4)–2.524(4) Å; расстояния Ag–F – 2.734(4)–2.751(4) Å.

В ходе изучения реакции комплексообразования серебра с анионом $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ в дихлорметане был выделен комплекс $\{(Ag_2(CH_2Cl_2)_2[B_{12}F_{12}]\}_n$ [81]. Согласно данным РСА, комплекс имеет структуру трехмерного каркаса (рис. 30). Координационное окружение атома серебра образовано четырьмя атомами хлора двух молекул дихлорметана и тремя атомами фтора от двух перфторированных замещенных производных икосаэдрического аниона.

Для перхлорированного производного клозодекаборатного аниона – аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ полу-

чен смешанно-лигандный комплекс серебра(I) $\{Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]\}_n$ [89], который образуется при взаимодействии $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ с двумя молями $AgNO_3$ в ацетонитриле. Авторы отмечают, что образующийся в ходе реакции нитрат калия практически количественно выводится из реакционного раствора, при этом в маточном растворе остаются только катионы серебра, кластерные анионы бора и молекулы растворителя, что приводит к образованию полимерного комплекса $\{Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]\}_n$. 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 . Структура соединения представляет собой трехмерный каркас, анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ координирован четырьмя атомами металла (рис. 31).

При взаимодействии $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ с двумя молями $AgNO_3$ в диметилформамиде образуется полимерное соединение $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ [89]. Согласно данным РСА, комплекс $\{Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2\}_n$ представляет собой координационный полимер, построенный из анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, атомов серебра(I) и координированных молекул ДМФА (рис. 32). Два атома серебра(I) координируют мостиковые молекулы ДМФА, расстояние Ag–Ag в кристалле составляет 3.202 Å, длины связей Ag–B 2.636–2.828 Å. Авторы предполагают наличие в комплексе связи Ag–Ag на основании данных, полученных методом КР спектроскопии.

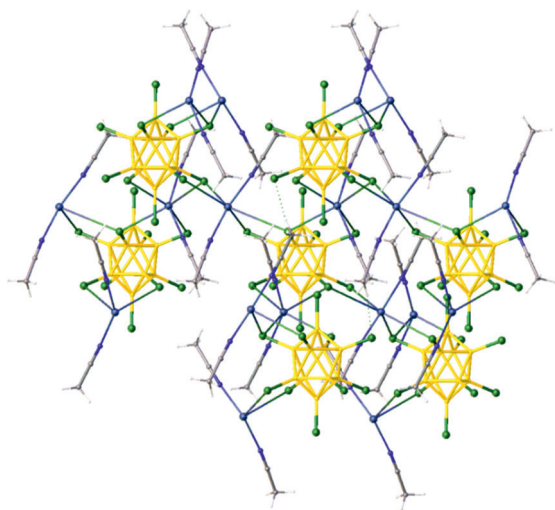


Рис. 31. Строение комплекса $\{Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]\}_n$.

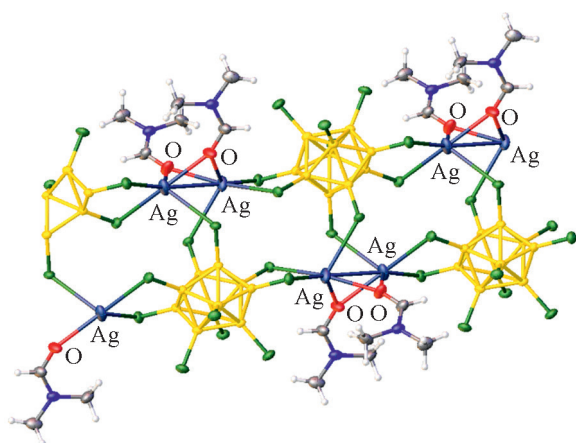


Рис. 32. Структура комплекса $\{Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2\}_n$.

Авторы [90] синтезировали и идентифицировали комплекс серебра(I) с ундекахлор-(триметиламмонио)-*клозо*-додекаборатным анионом $[B_{12}Cl_{11}(Me_3N)]^-$, который образуется при взаимодействии $(H_3O)[B_{12}Cl_{11}(Me_3N)]$ с нитратом серебра в системе ацетонитрил–вода. Полученные кристаллы $\{Ag(CH_3CN)[B_{12}Cl_{11}(Me_3N)]\}_n$ исследованы методом РСА. Соединение представляет собой координационный полиэдр и состоит из бесконечных цепей (рис. 33). Атом серебра находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, образованном четырьмя атомами хлора двух соседних кластеров бора и атомом азота молекулы ацетонитрила. Расстояния Ag–Cl составляют 2.6522(9)–2.8919(9) Å.

В работе [86] описан комплекс серебра с ацетоним и пербромированным производным *клозо*-додекаборатного аниона $\{Ag_2[(CH_3)_2CO]_2[B_{12}Br_{12}]\}_n$, образующийся при взаимодействии $Ag[CF_3SO_3]$ и $(NBzEt_3)_2[B_{12}Br_{12}]$ в ацетоне в токе азота. Целевое соединение кристаллизовали в отсутствие света. Обнаружено, что квадратно-пирамидальное координационное окружение атома серебра формируют два атома брома двух анионов $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ и атом кислорода координированной молекулы ацетона (рис. 34).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящем обзоре обобщены и структурированы сведения о координационных соединениях металлов с молекулами воды или органических растворителей в качестве лиган-

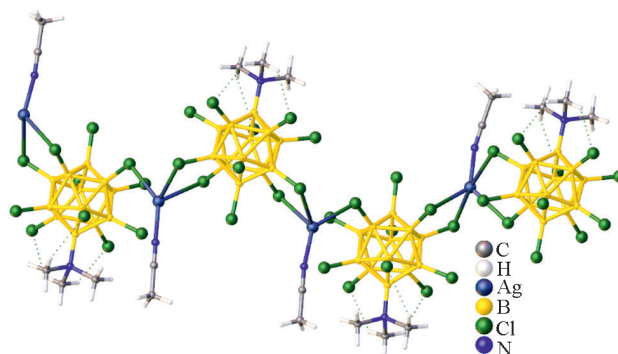


Рис. 33. Структура координационного полимера $\{Ag(CH_3CN)[B_{12}Cl_{11}(Me_3N)]\}_n$.

дов и кластерными анионами бора или их замещенными производными. Анализ литературных данных показал, что природа металла оказывает существенное влияние на формирование его координационного окружения. Так, в присутствии металлов-мягких кислот по Пирсону (медь(I), серебро(II), свинец(II)) кластерные анионы бора и их производные наряду с молекулами растворителей координируются атомами металлов за счет трехцентровых двухэлектронных связей. Комплексные соединения, содержащие кластерные анионы бора во внутренней координационной сфере, могут быть получены и для неклассических металлов-комплексообразователей, например, кальция, бария. Так, в ходе термической обработки аквакомплексов или комплексов с молекулами спиртов в

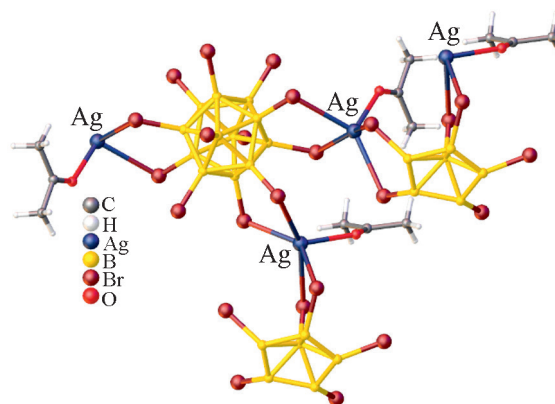


Рис. 34. Структура комплекса $\{Ag_2[(CH_3)_2CO]_2[B_{12}Br_{12}]\}_n$.

качестве лигандов состава $[ML_6][B_nX_n]$ ($M = Ca, Ba, Co, Ni, Fe, Mn; n = 10, 12; X = H, Hlg$) наблюдается ступенчатое снижение содержания лиганда L и формирование смешанно-лигандных комплексов за счет дотраивания координационного полиэдра B–H или B–Hlg группами борного кластера.

Координационные соединения металлов с легко уходящими молекулами растворителей в качестве лигандов показали свою эффективность в качестве прекурсоров в реакциях комплексообразования, проводимых в растворах и твердой фазе, с органическими лигандами, обладающими заданными свойствами, например, люминесценцией. Кроме того, знания о возможности существования комплексов такого рода и их устойчивости в реакционных растворах позволяют детально обсуждать возможные механизмы реакций комплексообразования.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Авдеева Варвара Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0655-1052>

Короленко Светлана Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1844-266X>

Малинина Елена Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9620-6956>

Кузнецов Николай Тимофеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Grimes R.N. Carboranes. London: Academic Press, 2016. P. 1058. doi 10.1016/B978-0-12-801894-1.09989-3
3. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. N.S. Hosmane. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2012.
4. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds E. Hey-Hawkins, C. Viñas Teixidor. Glasgow, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2018. P. 470. doi 10.1002/9781119275602
5. Sivaev I.B., Bregadze V.I. Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. P. 85.
6. King R.B. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. N 5. P. 1119. doi 10.1021/cr000442t
7. Chen Z. and King R.B. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 10. P. 3613. doi 10.1021/cr0300892
8. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 14. P. 2089. doi 10.1134/S0036023610140019
9. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. Vol. 75. N 11. P. 1149. doi 10.1135/cccc2010054
10. Сиваев И.Б. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 8. С. 789; Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 8. P. 955. doi 10.1134/S003602361908014X
11. Клюкин И.Н., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 10. С. 1345; Klyukin I.N., Selivanov N.A., Bykov A.Y., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 10. P. 1547. doi 10.1134/S0036023620100113
12. Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Клюкин И.Н., Новиков А.С., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 719; Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y., Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 6. P. 795. doi 10.1134/S0036023620060133
13. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 14. P. 1750. doi 10.1134/S0036023619140043
14. Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 12. С. 1263; Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Grigor'ev M.S., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 12. P. 1499. doi 10.1134/S003602361912012X
15. Shmal'ko A.V. and Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 14. P. 1726. doi 10.1134/S0036023619140067
16. Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 2. С. 134; Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Grigor'ev M.S., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 2. P. 139. doi 10.1134/S0036023621020133

17. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2021. Т. 47. № 8. С. 457; Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. N 8. P. 519. doi 10.1134/S1070328421080017
18. Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. N 14. P. 2148. doi 10.1134/S0036023610140032
19. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. N 13. P. 1673. doi 10.1134/S0036023617130022
20. Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 9. С. 1255; Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 9. P. 1350. doi 10.1134/S0036023621090047
21. Сиваев И.Б. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192; Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 9. P. 1289. doi 10.1134/S0036023621090151
22. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 3. С. 334; Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 3. P. 335. doi 10.1134/S003602362003002X
23. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Polyhedron 2017. Vol. 123. P. 396. doi 10.1016/j.poly.2016.12.009
24. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Crystals. 2019. Vol. 9. N 7. P. 330. doi 10.3390/cryst9070330
25. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Polyhedron. 2016. Vol. 105. P. 205. doi 10.1016/j.poly.2015.11.049
26. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Vologzhanina A.V. // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. N 46. P. 8870. doi 10.1039/c5ce00859j
27. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O., Dorovatovskii P.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Voronova E.D., Zubavichus Y.V., Vologzhanina A.V. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. N 66. P. 16819. doi 10.1002/chem.201703285
28. Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е., Неведов С.Е., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208; Malinina E.A., Avdeeva V.V., Korolenko S.E., Nefedov S.E., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 9. P. 1343. doi 10.1134/S0036023620090119
29. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 4. P. 546. doi 10.1134/S0036023620040105
30. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T. // Polyhedron 2016. Vol. 117. P. 561. doi 10.1016/j.poly.2016.06.016
31. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 4. С. 495; Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 4. P. 514. doi 10.1134/S0036023620040026
32. Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 8. С. 1015; Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 8. P. 1050. doi 10.1134/S0036023618080089
33. Матвеев Е.Ю., Новиков И.В., Кубасов А.С., Ретивов В.М., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 2. С. 187; Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S., Retivov V.M., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 2. P. 187. doi 10.1134/S0036023621020121
34. Malinina E.A., Korolenko S.E., Zhdanov A.P., Avdeeva V.V., Privalov V.I., Kuznetsov N.T. // J. Cluster Sci. 2021. Vol. 32. P. 755. doi 10.1007/s10876-020-01840-5
35. Агафонов А.В., Винницкий Д.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Микоян З.Н., Рюриков В.Ф. // ЖНХ. 1985. Т. 30. № 2. С. 355.
36. Винницкий Д.М., Кузнецов И.Ю., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 12. С. 3268.
37. Климчук Г.С., Мустяца В.Н. // Тезисы докл. IV Все-союзного совещания по химии гидридов. Душанбе. 1987. С. 44.
38. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Гоева Л.В. // Коорд. хим. 1981. Т. 7. № 2. С. 232.
39. Zimmermann L.W., Schleid Th. // Z. Kristallogr. 2013. Vol. 228. N 10. P. 558. doi 10.1524/zkri.2013.1634.
40. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Климчук Г.С. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. № 11. С. 2013.
41. Успенская С.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // ЖСХ. 1975. Т. 16. № 3. С. 482.
42. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 4. С. 853.
43. Кузнецов Н.Т., Климчук Г.С. // ЖНХ. 1971. Т. 16. № 5. С. 1218.
44. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1976. Т. 12. № 6. С. 1044.
45. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Раннев Н.В., Заводник В.Е. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1366.
46. Muetterties E.L., Baltis J.H., Chia Y.T., Knoth W.N., Miller H.C. // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. N 3. P. 444. doi 10.1021/ic50013a030
47. Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Раннев Н.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 221. № 6. С. 1378
48. Tiritiris I. and Schleid T. // Z. anorg. allg. Chem. 2002. Vol. 628. P. 1411. doi

- 10.1002/1521-3749(200206)628:6<1411::AID-ZAAC1411>3.0.CO;2-X
49. Tiritiris I. and Schleid T. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2005. Vol. 631. P. 1593. doi 10.1002/zaac.200500093
 50. Tiritiris I. and Schleid T. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2004. Vol. 630. P. 541. doi 10.1002/zaac.200300416
 51. Tiritiris I., Van Ng.-D., Schleid T. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2004. Vol. 630. P. 1763. doi 10.1002/zaac.200470138.
 52. Van Ng.-D. PhD Thesis: New salt-like dodecahydro-closo-dodecaborates and efforts for the partial hydroxylation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anions. Stuttgart, 2009.
 53. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Алиханова З.М., Ипполитов Е.Г. // *ЖНХ.* 1981. Т. 26. № 5. С. 1331.
 54. Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Земскова Л.А., Мистрюков В.Э., Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А. // *ЖНХ.* 1982. Т. 27. № 9. С. 2343.
 55. Канаева О.А., Кузнецов Н.Т. // *Труды МИТХТ.* 1972. Т. 2. № 2. С. 21.
 56. Tiritiris I. and Schleid T. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2007. Vol. 634. P. 317. doi 10.1002/zaac.200700399
 57. Jørgensen M., Zhou W., Wu H., Udovic T.J., Paskevicius M., Černý R., Jensen T.R. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. N 15. P. 10943. doi 10.1021/acs.inorgchem.1c00594
 58. Tiritiris I., Van Ng.-D., Schleid T. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2011. Vol. 637. P. 682. doi 10.1002/zaac.201000457
 59. Didelot E., Sadikin Y., Łodzian Zb., Černý R. // *Solid State Sci.* 2019. Vol. 90. P. 86. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.005
 60. Kleeberg F.M. and Schleid T. // *Z. Kristallogr.* 2017. Suppl. 37. P. 107.
 61. Bareiß K. and Schleid T. // *Z. Kristallogr.* 2019. Suppl. 39. P. 87.
 62. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. // *ЖНХ.* 1981. Т. 26. № 7. С. 1862.
 63. Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S., Buzanov G.A., Golubev A.V., Goeva L.V., Simonenko N.P., Avdeeva V.V., Kuznetsov N.T. // *J. Solid State Chem.* 2021. Vol. 302. P. 122413. doi 10.1016/j.jssc.2021.122413
 64. Kleeberg F.M., Dinnebir R.E., Schleid T. // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. Vol. 467. P. 147. doi 10.1016/j.ica.2017.07.066
 65. Lacroix M.R., Bukovsky E.V., Lozinšek M., Folsom T.C., Newell B.S., Liu Y., Peryshkov D.V., Strauss S.H. // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. N 23. P. 14983. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02786
 66. Didelot E., Łodziana Z., Murgia F., Černý R. // *Crystals.* 2019. Vol. 9. N 7. P. 372. doi 10.3390/cryst9070372
 67. Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Генералова Н.Б., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // *ЖНХ.* 2016. Т. 61, № 9. С. 1182; Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V., Buzanov G.A., Generalova N.B., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T., Vologzhanina A.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. N 9. P. 1125. doi 10.1134/S0036023616090023
 68. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V., Buzanov G.A., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. Vol. 451. P. 129. doi 10.1016/j.ica.2016.07.016
 69. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Ретивов В.М., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 1. С. 124; Malinina E.A., Goeva L.V., Buzanov G.A., Avdeeva V.V., Kuznetsov N.T., Retivov V.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Т. 65. N 1. P. 126. doi 10.1134/S0036023620010118
 70. Малинина Е.А., Короленко С.Е., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т. // *ЖНХ.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1543; Malinina E.A., Korolenko S.E., Goeva L.V., Buzanov G.A., Avdeeva V.V., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63. N 12. P. 1552. doi 10.1134/S0036023618120148
 71. Короленко С.Е., Гоева Л.В., Кубасов А.С., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 6. С. 778; Korolenko S.E., Goeva L.V., Kubasov A.S., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Т. 65. N 6. P. 846. doi 10.1134/S0036023620060091
 72. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A., Minin V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *J. Solid State Chem.* 2021. Vol. 296. P. 121989. doi 10.1016/j.jssc.2021.121989
 73. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. // *ЖНХ.* 1982. Т. 27. № 5. С. 1320
 74. Korolenko S.E., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I., Kubasov A.S., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Burlov A.S., Divaeva L.N., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // *J. Lumin.* 2021. Vol. 237. P. 118156. doi 10.1016/j.jlumin.2021.118156
 75. Korolenko S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. Vol. 520. P. 120315. doi 10.1016/j.ica.2021.120315
 76. Korolenko S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. Vol. 527. P. 120587. doi 10.1016/j.ica.2021.120587
 77. Милутка М.С., Бурлов А.С., Власенко В.Г., Коциенко Ю.В., Макарова Н.И., Метелица А.В., Коришунва Е.В., Тригуб А.Л., Зубенко А.А., Клименко А.И. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 9. С. 1426; Milutka M.S., Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koschienko Yu.V., Makarovs N.I., Metelitsa A.V., Korshuniva E.V., Trigub A.L., Zubenko A.A., Klivenko A.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. P. 1706. doi 10.1134/S1070363221090140

78. Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L. // *Inorg. Chim. Acta*. 1978. Vol. 28. P. 271. doi 10.1016/S0020-1693(00)87446-0
79. Musgrave R.A., Hailes R.L.N., Schäfer A., Russell A.D., Gates P.J., Manners I. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 2759. doi 10.1039/C7DT04593J
80. Peryshkov D.V. and Strauss S.H. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 7. P. 4072. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00051
81. Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 5158. doi 10.1002/ejic.201501009
82. Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. // *ЖНХ*. 2003. Т. 48. № 7. С. 1102; Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Goeva L.V., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2003. Vol. 48. N 7. P. 993.
83. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Churakov A.V., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. // *Polyhedron*. 2019. Vol. 169. P. 144. doi 10.1016/j.poly.2019.05.018
84. Малинина Е.А., Мустяца В.Н., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Вотинова Н.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Дроздова В.В. // *ЖНХ*. 2006. Т. 51. № 11. С. 1832; Malinina E.A., Drozdova V.V., Mustyatsa V.N., Goeva L.V., Polyakova I.N., Votinova N.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 51. N 11. P. 1723. doi 10.1134/S0036023606110076
85. Полякова И.Н., Малинина Е.А., Дроздова В.В., Кузнецов Н.Т. // *Кристаллография*. 2008. Т. 53. № 2. С. 279; Polyakova I.N., Malinina E.A., Drozdova V.V., Kuznetsov N.T. // *Crystallography Reports*. 2008. Vol. 53. N 2. P. 253. doi 10.1007/s11445-008-2013-3
86. Volkov O., Hu Ch., Paetzold P. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2005. Vol. 631. P. 1107. doi 10.1002/zaac.200400518
87. Ivanov S.V., Ivanova S.I., Miller S.M., Anderson O.P., Solntsev K.A., Strauss S.H. // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. N 24. P. 6914. doi 10.1021/ic961043c
88. Malischewski M., Peryshkov D.V., Bukovsky E.V., Seppelt K., Strauss S.H. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N 23. P. 12254. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b01980
89. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Vologzhanina A.V. // *Crystals*. 2020. Vol. 10. P. 389. doi 10.3390/cryst10050389
90. Saleh M., Powell D.R., Wehmschulte R.J. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N 20. P. 10617. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b01867

Solvent Molecules As Ligands in Coordination Compounds of Metals with Boron Cluster Anions and Their Derivatives (A Review)

V. V. Avdeeva*, S. E. Korolenko, E. A. Malinina, and N. T. Kuznetsov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Received October 31, 2021; revised January 24, 2022; accepted January 28, 2022

This work summarizes the literature data on the synthesis and structure of coordination compounds of alkali, alkaline earth metals, a series of transition metals M(I), M(II), and rare earth elements with solvent molecules and boron cluster anions and their derivatives as ligands. A classification of the discussed group of compounds is carried out taking into account the nature of the coordinating solvent molecules, the position of boron cluster anions and their derivatives in the inner coordination sphere of the metal or outer sphere. It is shown that, in the presence of mild acid metals according to Pearson [copper(I), silver(II), lead(II)] boron cluster anions and their derivatives along with Solvent molecules are coordinated by metal atoms due to three-center two-electron bonds, forming coordination polyhedra. For nonclassical complexing metals during the thermal treatment of aqua complexes or complexes with alcohol molecules as ligands $[ML_6][B_nH_n]$ ($M = Ca, Mg, Co, Ni$), the possibility of the formation of mixed ligand complexes due to completion of the metal coordination polyhedron with BH groups of the boron cluster was found.

Keywords: coordination compounds, alkali, alkaline earth metals, M(II) metals, d^{10} metals, rare earth elements, solvent molecules, boron cluster anions and their derivatives