РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Н.Т. Кузнецов, К.Ю. Жижин, А.Н. Кузнецов, В.В. Авдеева

ХИМИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ БОРОВОДОРОДНЫХ СТРУКТУР

Под редакцией академика Н.Т. Кузнецова

Москва
2022

УДК 546.271-386
ББК 24.121.31
Х46

Рецензенты
Заведующий лабораторией химии координационных
полиядерных соединений ИОНХ РАН
академик РАН Еременко И.Л.
Заведующий кафедрой неорганической химии
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
член-корреспондент РАН Шевельков А.В.

Х46 Химия полиэдрических бороводородных структур / Н. Т. Кузнецов, К. Ю. Жижин, А. Н. Кузнецов, В. В. Авдеева ; под редакцией академика Н. Т. Кузнецова ; Российская академия Наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – Москва : РАН, 2022 (Белгород : КОНСТАНТА). – 676 с.

ISBN 978-5-907366-88-6

УДК 546.271-386
ББК 24.121.31

ISBN 978-5-907366-88-6

© Н.Т. Кузнецов, К.Ю. Жижин, А.Н. Кузнецов, В.В. Авдеева, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
Введение 7
Литература к введению 31
Глава 1. Процессы формирования полиэдрических
бороводородных структур $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) 34
1.1. BH_x-конденсация 37
1.2. Формирование полиэдрических анионов
из соединений с *нидо*-структурой 43
1.3. Взаимопревращения полиэдрических анионов 45
Литература к главе 1 61
Глава 2. Геометрия и пространственное строение
полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) 69
Литература к главе 2 137
Глава 3. Химическая связь, проблемы пространственной (3D)
ароматичности в полиэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12)
и их стабильность 143
Литература к главе 3 214
Глава 4. Реакции замещения экзо-полиэдрических связей B-H
в анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) 221
4.1. Механизмы процессов замещения связей B-H в $B_nH_n^{2-}$
на функциональные группы 222
Литература к разделу 4.1 232
4.2. Реакции галогенирования 234
Литература к разделу 4.2 307
4.3. Замещённые производные $B_nH_n^{2-}$
с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород 313
Литература к разделу 4.3 338
4.4. Замещённые производные кластеров бора
с экзо-полиэдрическими связями бор-сера и бор-селен 341
Литература к разделу 4.4 354
4.5. Замещённые производные $B_nH_n^{2-}$
с экзо-полиэдрическими связями бор-углерод 356
Литература к разделу 4.5 367
4.6. Замещённые производные $B_nH_n^{2-}$
с экзо-полиэдрическими связями бор-азот и бор-фосфор 369
Литература к разделу 4.6 390
4.7. Реакции замещения с образованием связей B-Hg
(реакции меркурирования) 393
Литература к разделу 4.7 397
Глава 5. Координационная химия полиэдрических анионов
$B_nX_n^{2-}$ (n=6-12; X=H, F-I) 398
5.1. Комплексы с внешнесферными кластерными анионами
$B_nH_n^{2-}$ (n=6-12; X=H, F-I) 399
Литература к разделу 5.1 450

5.2. Комплексы металлов с внутрисферными кластерными анионами бора и их производными 458
Литература к разделу 5.2 506
5.3. Комплексные смешанные додека- и декабораты 510
Литература к разделу 5.3 523
5.4. Реакции полиэдрического расширения борного остова в $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Гетеро- и металлобораны 524
Литература к разделу 5.4 562
5.5. Реакции протонирования анионов $B_nH_n^{2-}$ 567
5.5.1. Теоретические исследования процессов протонирования $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) 569
5.5.2. Геометрическая структура основных конфигураций $B_nH_{n+1}^-$ . . 572
5.5.3. Структурная нежёсткость анионов $B_nH_{n+1}^-$ 578
5.5.4. Деформация геометрической структуры и поляризация распределения электронной плотности анионов $B_nH_n^{2-}$ при протонировании 585
5.5.5. Синтез и исследования протонированных форм 586
Литература к разделу 5.5 604
Глава 6. Проблемы практического применения бороводордых анионов $B_nH_n^{2-}$ и их производных 607
6.1. Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) 608
6.2. Противомикробная активность 614
6.3. Противовирусная активность 616
6.4. Ионные жидкости 620
6.5. Жидкие кристаллы 624
6.6. Химические аккумуляторы водорода 625
6.7. Неорганические полимеры 627
6.8. Высокоэнергетические топлива 629
6.9. Нанометаллические катализаторы 630
6.10. Супрамолекулярная химия 631
6.11. Твердые электролиты 632
6.12. Потенциометрия и сенсорика 634
Литература к главе 6 640
Глава 7. Quo vadis Boranes, или есть ли жизнь за пределами икосаэдрического барьера 647
Литература к главе 7 673

300-ЛЕТИЮ СОЗДАНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПОСВЯЩАЕТСЯ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основной задачей книги, которую читатель сейчас держит в руках, авторам видится введение молодого исследователя в одну из интереснейших областей неорганической химии – химию полиэдрических бороводородных структур, существующих в виде двухзарядных анионов и имеющих форму выпуклых полиэдров-дельтаэдров, то есть многогранников с треугольными гранями.

Интерес к данному классу соединений начинается прямо с классификации. С одной стороны, они относятся к кластерным системам несмотря на то, что традиционно понятие кластера предусматривает наличие связей металл-металл. С другой стороны, полиэдрические бороводородные структуры являются электрондефицитными системами, у которых число связывающих МО превышает число доступных электронных пар, то есть электронов в этих системах не хватает для формирования классических двухцентровых двухэлектронных химических связей.

Представление о многоцентровых двухэлектронных связях как о причине стабильности такого рода структур послужило фундаментом для развития представлений как о делокализованных связях элемент-элемент в кластерах непереходных элементов в частности, так и о химической связи в целом. Модели, разработанные для описания связывания в борогидрид-анионах, успешно применяются в настоящее время для описания множества других кластеров.

Второй важной особенностью этого класса бороводородных структур является наличие в них 3D-ароматических свойств, определяющих и стабильность, и реакционную способность. Они, по существу, являются первыми в неорганической химии пространственными ароматическими системами на основе элементов-неметаллов, установленными теоретически и экспериментально. Данное свойство, считавшееся ранее уникальным для органических соединений, играет не меньшую роль в поведении бороводородных систем, чем соответствующие свойства влияют на поведение ароматических органических структур.

Строение и реакционная способность ароматических систем являются той областью, где принципиально важным является тесное взаимодействие теории и эксперимента, и именно из такой симбатной связи возникают новые подходы и идеи, рождаются прогресс и новое углублённое понимание химии. Мы надеемся, что эта книга будет стимулировать дальнейший интерес как экспериментаторов, так и теоретиков к этой уникальной и до сих пор бурно развивающейся области химии бора.

В книге нашли отражение практически все аспекты химии бороводородных полиэдрических структур – от методов их синтеза (Глава 1) до

принципов их практического использования (Глава 6). Авторы постарались наполнить книгу содержанием в объёме, который позволил бы получить объективное представление о данном вопросе исследователю, который, возможно, не сталкивался с этой областью химии ранее. Разумеется, нельзя объять необъятное, поэтому полнота освещения различных сторон данной проблемы определялась в первую очередь авторами и особенностями их научных интересов в рамках общей проблематики. Книга написана по материалам публикаций как зарубежных, так и отечественных авторов – ведущих авторитетов в химии бороводородов. При этом значительная часть представленного читателю материала основана на собственных публикациях авторов.

Структура книги традиционна и следует достаточно простой логике, а материал, как представляется авторам, изложен в форме, доступной широкому кругу читателей. Учитывая, что за последние годы монографий, достаточно полно охватывающих вопросы химии бороводородных дельтаэдрических структур, не публиковалось, авторы надеются восполнить этот пробел и заинтересовать данной темой обширный круг исследователей, чьи интересы близки к неорганической и координационной химии, включая химию кластерных соединений и полиядерных молекул.

Авторы выражают искреннюю благодарность и признательность А.С. Сизаревой за неоценимую помощь, оказанную в процессе работы над книгой и при подготовке этой книги к печати.

ВВЕДЕНИЕ

Каждый элемент Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева уникален по всей совокупности физических, физико-химических, химических и биологических свойств. Это в полной мере относится к 5-му элементу Периодической таблицы – к бору. Бор – элемент очаровательной химической сложности. Полемика окутывала этот элемент со времени объявления о его открытии в 1808 году французскими химиками Гей-Люссаком и Тенаром, а также английским химиком Дэви, хотя в полученном образце бора содержалось 60-70%, и только в 1909 году бор был получен чистотой 99% американским химиком Вейтраубом [1-5]. Важной особенностью бора является то, что он единственный неметалл в 13-й группе Периодической таблицы химических элементов, и комплекс свойств сближает его не столько с аналогами по группе – металлами алюминием, галлием, индием и таллием, сколько с соседями из 14 группы – углеродом и кремнием. Так, подобно углероду и кремнию бор обладает замечательной способностью образовывать ковалентные молекулярные соединения, а также цепеобразные, кольцевые и трёхмерные сетки и каркасы на основе ковалентных химических связей B-B (рис. В.1).

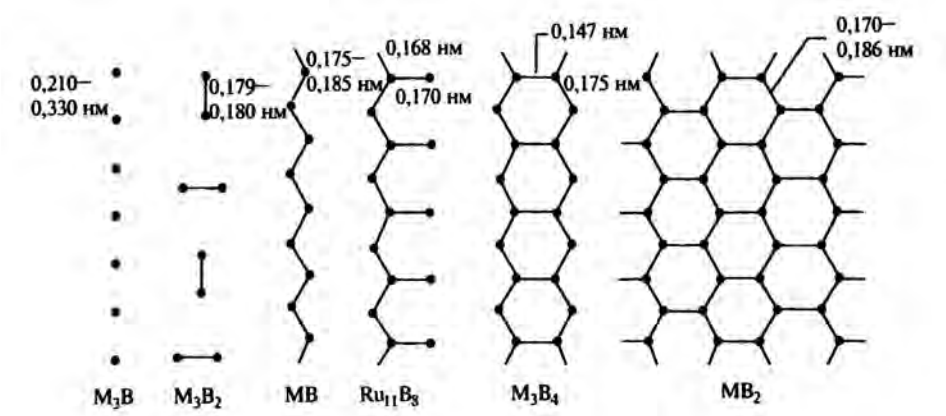


Рис. В.1. Идеализированные схемы катенации бора в боридах с высоким содержанием металла. Атомы бора часто окружены тригональными призмами из атомов металла.

Однако принципы структурного и химического связывания в бороводородных и чисто борных системах резко отличаются от таковых у углеводородов.Так исторически химия углеводородов мало дала для понимания химии бороводородов. Принципиальное отличие атома бора от атомов углерода и кремния заключается в том, что атом бора имеет меньшее число валентных электронов по сравнению с числом s- и p-валентных орбиталей. Этот факт, который принято называть электронодефицитностью, является второй особенностью этого химического элемента и играет чрезвычайно важную, можно сказать, уникальную роль в химии бора. Ковалентные связи бора, обладающего очень малым ковалентным атомным радиусом (0,97 Å) [1-5], характеризуются высокой прочностью.

Это обстоятельство в своё время смутило даже Лайнуса Полинга, который и после 1945 года предпочитал для диборана B_2H_6 этаноподобную структуру $H_3B\text{-}BH_3$ в большей степени, чем мостиковую $B_2H_4(\mu\text{-}H)_2$ [6]. Фундаментальные работы Липскома и сотр. привели к топологическим моделям для структур бороводородов, ключевыми строительными блоками в которых были фрагменты с трёхцентровыми двухэлектронными связями (3c2e) B-H-B [7] (рис. В.2).

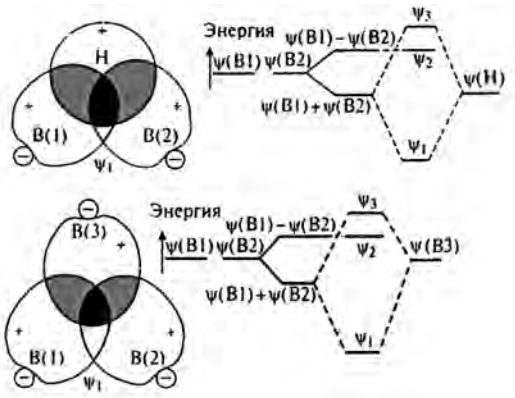


Рис. В.2. Образование трёхцентровых (B-H-B) орбиталей

Первоначально он предположил, что структуры всех известных бороводородов построены из икосаэдрических фрагментов, за исключением пентаборана-9, B_5H_9, квадратно-пирамидальная структура которого произведена из октаэдра удалением одной из вершин. В конечном счёте после детального обсуждения дополнительной экспериментальной информации Уильямс исторически скорректировал эти положения теории Липскома в фундаментальном труде, описывающем «самые сферические» полиэдры (дельтаэдры), которые являются ключевыми структурными единицами в борных полиэдрах или полиэдрические фрагменты [8, 9]. Уильямс показал (рис. В.3), что все известные типы дельтаэдрических фрагментов можно получить из уникальной серии наиболее сферических замкнутых правильных клозо-полиэдров (дельтаэдров, правильных многогранников), имеющих только треугольные грани $B_nH_n^{2-}$ путём удаления одной (*нидо*-структуры), двух (*арахно*- структуры) и большего числа вершин.

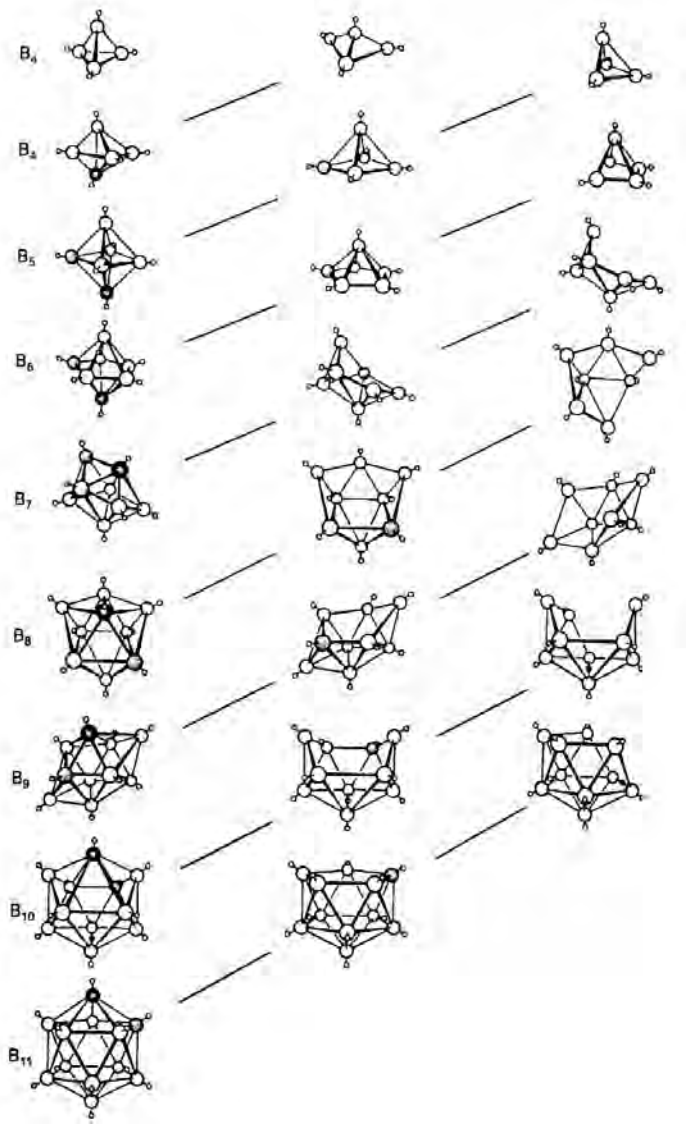


Рис. В.3. Взаимосвязь структур *клозо-, нидо-* и *арахно*-боранов и гетероборанов

Работы Лонге-Хиггинса касательно природы трёхцентровых двухэлектронных локализованных связей внесли большой вклад в структурную химию бороводородов [82].

Бор – удивительный элемент. В течение многих лет он ставит перед учёными и практиками труднейшие вопросы, что стимулировало к проведению дальнейших исследований не только химиков-синтетиков и теоретиков, но и химиков-технологов и химиков-инженеров. За успехи в области теории (химической связи и структуры), а также практического применения бороводородных соединений американским учёным Липскому и Брауну были присуждены Нобелевские премии.

Бор уникален по структурному многообразию и сложности, включая его аллотропные модификации. В этом проявляется многообразие способов, с помощью которых решается проблема дефицита валентных электронов в молекулах. Обычно в этих случаях элементы-металлы образуют связи металл-металл, однако малый радиус и высокие энергии ионизации атома бора приводят к образованию ковалентной, а не металлической связи. Основной структурной единицей в различных аллотропных модификациях бора является правильный многогранник-икосаэдр B_{12} (рис. В.4).

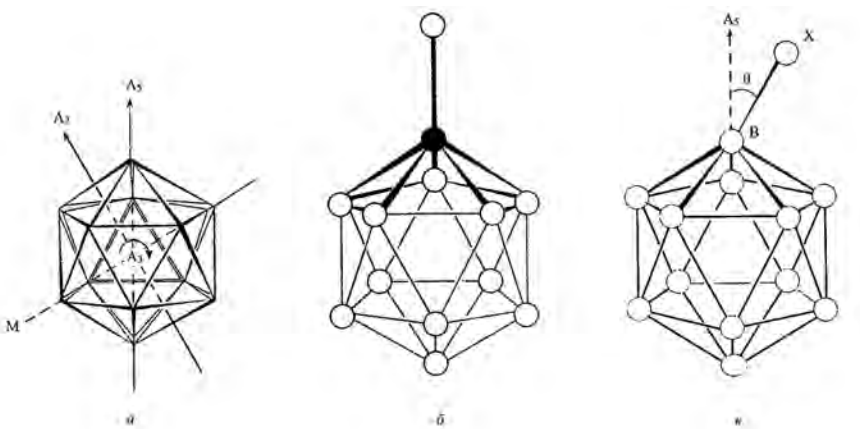


Рис. В.4. Икосаэдр и его некоторые элементы симметрии. *а* – Икосаэдр имеет 12 вершин и 20 треугольных граней, соединенных 30 ребрами. *б* – Предпочтительная координация в виде пентагональной пирамиды для бора с КЧ 6 в составе икосаэдра; *в* – Угол искажения θ, который варьируется от 0 до 25° для разных атомов бора в кристаллическом боре и боридах металлов

Икосаэдр обладает осями симметрии 5-го порядка и поэтому в кристаллах упаковывается весьма неэффективно, что приводит к образованию больших регулярно расположенных пустот: даже в самой плотной ромбоэдрической модификации α-B лишь 37% пространства занято атомами бора, тогда как в наиболее плотной упаковке коэффициент заполнения пространства составляет 74,05% [10]. Одной из структурных особенностей бора является образование многогранников. Ни одни геометрические тела не обладают таким совершенством и красотой, как правильные многогранники (полиэдры). Правильные многогранники известны с древнейших времён. Их модели можно

найти на разных каменных шарах, созданных в период позднего неолита в Шотландии, как минимум за 1000 лет до Платона [11-13]. История правильных многогранников уходит в глубокую древность. Довольно основательно правильные многогранники были изучены древнегреческими математиками. Некоторые приписывают честь их открытия Пифагору (570–490 д. н. э.) [12], другие утверждают, что ему были известны только тетраэдр, куб и додекаэдр, а честь открытия октаэдра и икосаэдра принадлежит современнику Платона (427–347гг. д. н. э.) Теэтету Афинскому (417–369 гг. д. н. э.). Интерес к ним проявляли многие выдающиеся мыслители от Платона и Евклида до Эйлера и Коши. Платон использовал правильные многогранники в своей философии, сопоставляя их с определёнными стихиями в диалоге «Тимей» в соответствии с формой правильных многогранников, получивших название «платоновы тела» [13, 14]. «Платоновы тела» – трёхмерный аналог плоских правильных многоугольников, однако между двумерным и трёхмерным случаями есть важное отличие: существует бесконечное множество многоугольников, но лишь пять правильных многогранников. Позже математическое описание правильных многогранников было дано Евклидом (325–265 гг. д. н. э.) в последней XIII книге Начал [15]. Предложения 13-17 этой книги описывают структуру тетраэдра, октаэдра, икосаэдра и додекаэдра в данном порядке. Для каждого многогранника Евклид нашёл отношение диаметра описанной сферы к длине ребра. В 18 предложении приводятся доказательства того, что не существует других правильных многогранников, кроме этих пяти: тетраэдр, куб (гексаэдр), октаэдр, додекаэдр и икосаэдр (рис. В.5).

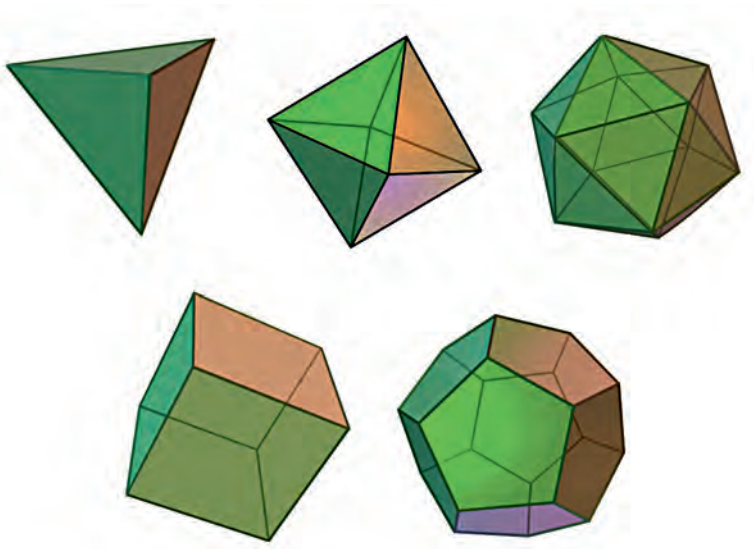


Рис. В.5. Правильные многогранники

Основные структурные характеристики правильных многогранников приведены в табл. 1.

Таблица 1. Правильные многогранники (полиэдры)

Правильный многогранник	Число вершин	Число рёбер	Число граней	Число сторон у грани	Число рёбер у вершины	Символ Шлефли*	Тип пространственной симметрии
Тетраэдр	4	6	4	3	3	(3,3)	T_d
Гексаэдр (куб)	8	12	6	4	3	(4,3)	O_h
Октаэдр	6	12	8	3	4	(3,4)	O_h
Додекаэдр	20	30	12	5	3	(5,3)	I_h
Икосаэдр	12	30	20	3	5	(3,5)	I_h

* Символ Шлефли (p,q) комбинаторно описывает правильный многогранник: p – число рёбер в каждой грани, q – число рёбер, сходящихся в каждой вершине.

Известно большое количество разновидностей правильных многогранников. Этой великолепной пятёркой увлекались Леонардо да Винчи, Иоганн Кеплер, Альбрехт Дюрер, Сальвадор Дали и другие. Кеплер (1571–1630 гг.), для которого правильные многогранники были любимым предметом изучения, предположил, что существует связь между пятью правильными многогранниками и шестью открытыми к тому времени планетами Солнечной системы. С незапамятных времён предпринимались попытки представить и Землю в виде кристаллического тела [11]. Известно много других моделей связи между многогранниками и различными объектами и явлениями природы[16]. Так, идеи Кеплера в XX веке получили своеобразное продолжение в работах американского физика Роберта Муна (1911–1989 гг.), в его модели строения атомного ядра (модели Муна), в которой он в 1984–1986 предложил идею о геометрическом упорядочении протонов и нейтронов в атомном ядре на основе вложенных платоновых тел [39]. Эйлер (1707–1783) вывел формулу для правильных многогранников, заложившую фундамент топологии: В+Г=Р-2, где В – число вершин, Г – число граней, Р – число рёбер [16]. Правильные многогранники имели для него особое очарование. Под правильными полиэдрами (многогранниками) понимают многогранники, все грани которых равны между собой и обладают пространственной симметрией – всеми её тремя видами – центральной, зеркальной и осевой. Полиэдрические соединения принято классифицировать по строению остова (каркаса). Поскольку данная монография посвящена полиэдрическим соединениям бора, то предметом рассмотрения будут те соединения, остов которых может быть представлен правильными («великолепная пятерка») или неправильными многогранниками, состоящими исключительно из атомов бора. Во многих работах многогранники являются главной фигурой и ещё в большем количестве работ встречаются в качестве вспомогательных элементов. В природе имеется много живых и неживых объектов, обладающих симметрией 5-го порядка.

Кристаллические структуры многих минералов имеют форму платоновых тел. В 1929 году Л. Полинг [6, 17] предложил удобный и нагляд-

ный метод изображения и моделирования кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших шаровых упаковок. Согласно ему, плотнейшая упаковка кристалла образуется более крупными по размеру атомами, обычно анионами. Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что модели из тетраэдров и октаэдров сохраняют лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Незаселённые катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными. Н.В. Белов [18] полиэдрический метод применил не только к структурам с плотнейшей упаковкой анионов, и поэтому кроме тетраэдров и октаэдров в таких моделях появляются самые разнообразные многогранники (кубы и другие полиэдры). Такой более широкий подход к полиэдрическому методу (метод Полинга – Белова) позволяет изобразить модели структур разнообразной сложности для различных классов соединений.

Открытие в 1934 году Полингом и Вайнбаумом [17] октаэдра B_6 в кристаллической структуре гексаборида кальция CaB_6 (рис. В.6) – это, по существу, начало наших знаний о полиэдрах бора.

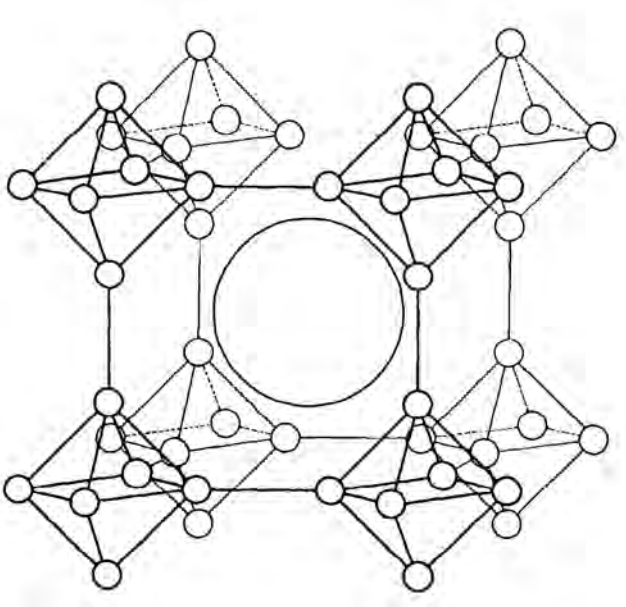


Рис. В.6. Структура CaB_6

Второе указание на полиэдрические структуры многих бороводородов – икосаэдрическая структура кристаллического карбида бора $B_{12}C_3$ (рис. В.7) [19].

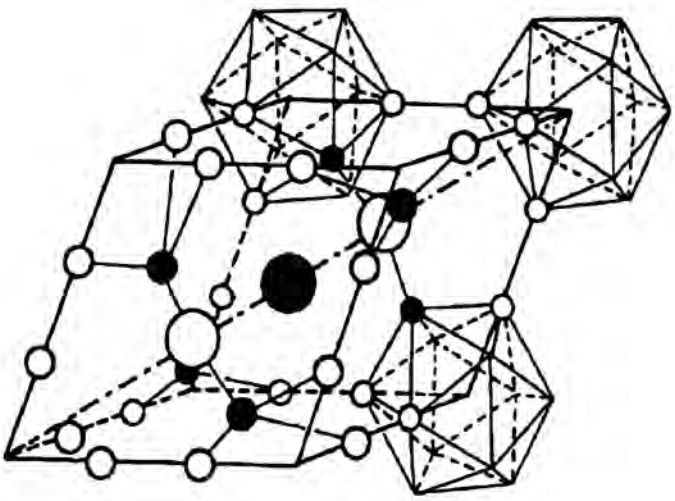


Рис. В.7. Ромбоэдрическая элементарная ячейка карбида бора

Хотя основные нейтральные бороводороды были открыты Штоком [20] в 1912 году, их отнесение к полиэдрическим структурам было сделано после их исследования методом РСА и электронографии [21]. Специфика этих структур заключается в большом разнообразии, а иногда и в необычности полиэдров и их фрагментов, способах расположения атомов в полиэдрах и их координации, что в первую очередь связано с электронодефицитным характером химических связей в них, высокой степенью электронной делокализации в борном каркасе и высокими координатными числами атомов, составляющих борный каркас.

Как уже отмечалось, в основе конструирования полиэдрических бороводородных структур лежит электронодефицитность борного остова, и чем она выше, тем больше связей между вершинами полиэдров. Дельтаэдрические структуры полиборановых соединений основаны на наиболее сферических полиэдрах, так как такие каркасы составлены из вершин, которые меньше всего отличаются по своей связанности. Среди полиэдров, которые возникают в химических контекстах, в том числе и в этой монографии, особый интерес представляет правильный икосаэдр, как с точки зрения топологии, так и симметрии (рис. В.8) [22-29, 31, 49].

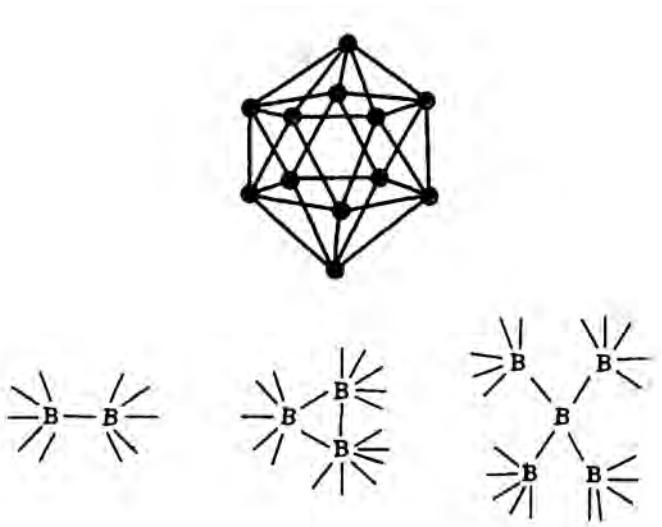


Рис. В.8. Икосаэдрическая группировка атомов бора B_{12} и различное расположение этих икосаэдров относительно друг друга в кристалле

Точечная группа симметрии икосаэдра I_h имеет 120 операций, что является самой большой нетривиальной точечной группой [28]; его ротационная подгруппа I имеет 60 операций. С топологической точки зрения икосаэдр – самый большой правильный полиэдр, в котором все вершины имеют координационное число не выше пяти (имеются в виду координационные числа только внутри каркаса, рис. В.4). Все грани – дельтаэдры и координационные числа вершинных атомов есть число рёбер. Число вершин в икосаэдре – 12, число рёбер – 30 и число граней – 20 (отсюда его название от древнегреческого εικοσι – двадцать). Этот многогранник всегда привлекал внимание учёных, особенно математиков. Площадь поверхности (S), объём (V) икосаэдра, длина рёбер (a) и радиусы вписанной (r) и описанной R сфер вычисляю тся по формулам:

$S=5a^2\sqrt{3}$, $V=\frac{5}{12}(3+\sqrt{5})a^3$, $r=\frac{1}{12}\sqrt{42+18\sqrt{5}}=\frac{1}{4\sqrt{3}}(3+\sqrt{5})a$, $R=\frac{1}{4}\sqrt{2(5+\sqrt{5})}a$ [22, 25, 26].

Правильные многогранники геометрически связаны друг с другом. Так, куб и октаэдр, икосаэдр и додекаэдр попарно дуальны, т. е. получаются друг из друга, если центры тяжести граней одного полиэдра принять за вершину другого и обратно (рис. В.9).

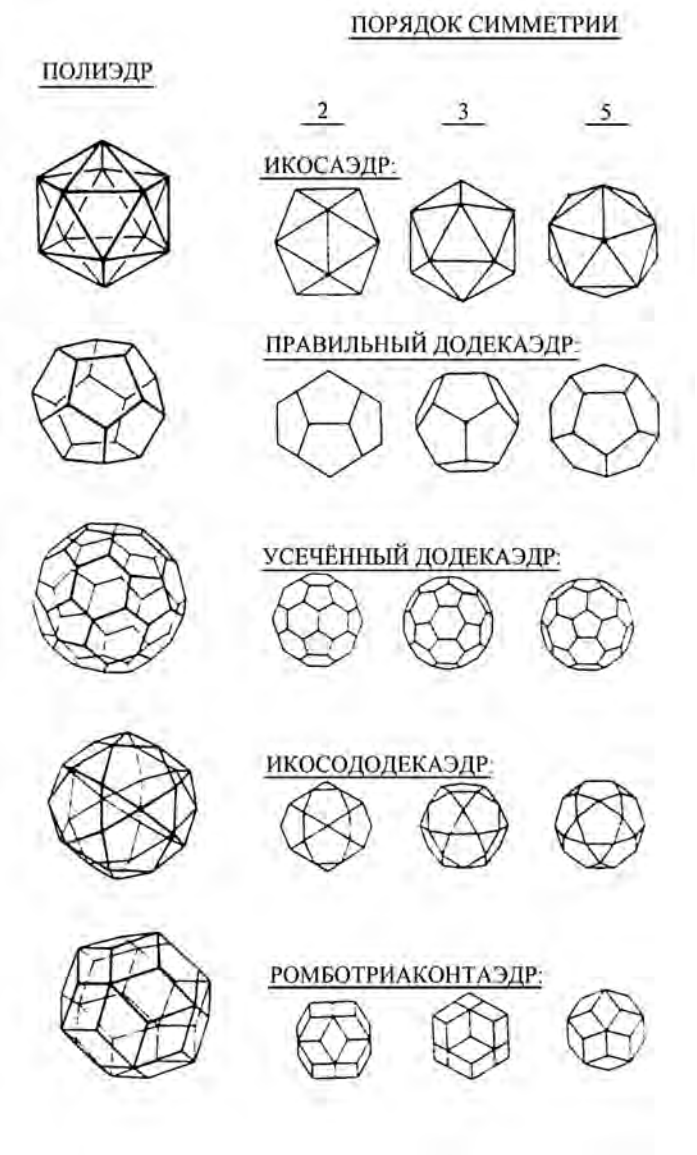


Рис. В.9. Симметрия в полиэдрических структурах

Лолор в своей книге «Сакральная геометрия» [29] показал, как можно построить многогранники, исходя из икосаэдра. Икосаэдр является главной геометрической фигурой среди многогранников и играет важную роль в кристаллохимии неорганических соединений [22-25, 30, 31] и более того, по мнению автора монографии об икосаэдре Ф. Клейна, икосаэдр – математический объект, из которого расходятся ветви пяти математических теорий: геометрии, теории групп, дифференциальных уравнений и теории Галуа [22].

Таблица 2. Список многогранников B_n (n=6-12)

Многогранники	Число вершин	Число рёбер	Число граней	Число сторон у граней	Число рёбер, примыкающих к вершине	Пространственная симметрия
Октаэдр Р, B_6	6	12	8	3	4	O_h
Пентагональная бипирамида, B_7	7	15	10	3	4,5	D_{5h}
Гексаэдр (куб), B_8	8	12	6	4	3	O_h
Трехшапочная тригональная призма, B_9	9	21	12	3	4	
Двухшапочная квадратная антипризма, B_{10}	10	24	24	3	4,5	
Октадекаэдр, B_{11}	11	26	18	3	5,6	
Икосаэдр	12	30	20	3	5	I_h

Икосаэдрические структуры имеют многие разнообразные неорганические вещества:

- Икосаэдрический бороводородный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ и его производные, в которых атомы водорода замещены на различные моновалентные группы или атомы [1, 5, 7, 9, 27, 31, 32-34].
- Элементарный бор, карбид бора $B_{12}C_3$ и бориды металлов [1-5, 25, 27, 34, 35].
- Икосаэдрические квазикристаллы на основе икосаэдров алюминия [25, 27].
- Икосаэдрические ионы Ga_{12}- и соединения на их основе [36].
- Икосаэдрические металл-карбонильные кластеры [34, 37]
- Икосаэдрические полиоксометаллаты [34, 38].

Как уже отмечалось, икосаэдр – полиэдр, в котором все грани – тригональны (дельтаэдры) и координационные числа вершин равны числу рёбер, сходящихся к этой вершине – 5 [40]. В октаэдре координационные числа 4. Известно только 5 топологически возможных полиэдров (правильных полиэдров) (рис. В.4), в которых все вершины имеют координационные числа 4 или 5: анионы $B_nH_n^{2-}$ с n=6, 7, 8, 9, 12 (рис. В.10).

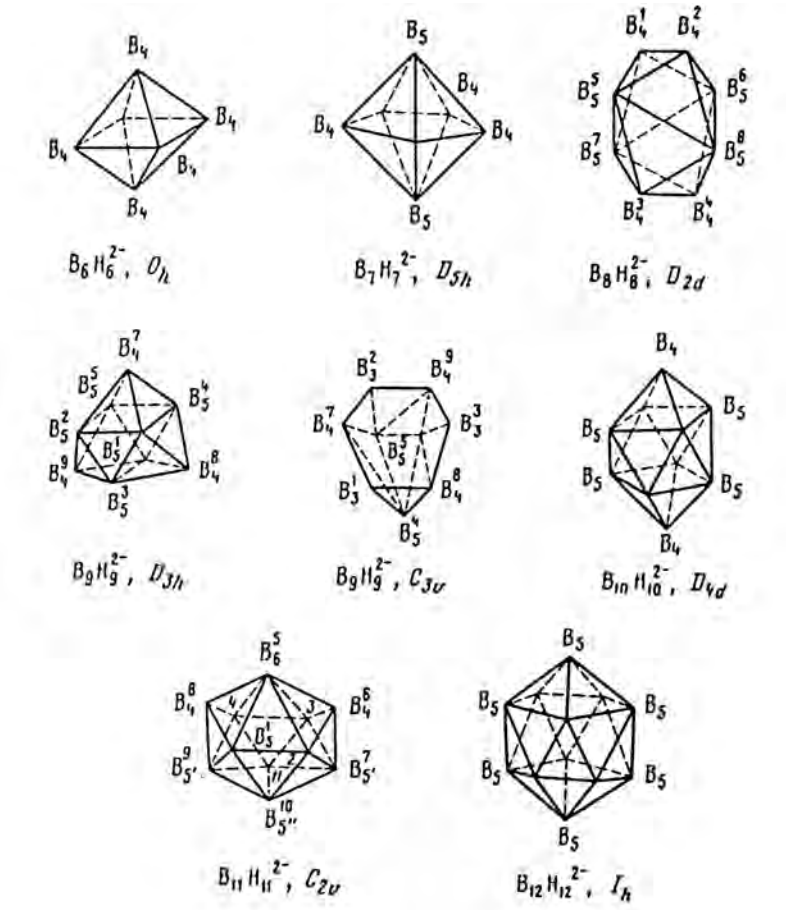


Рис. В.10. Структура *клозо*-боратов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6 - 12)

В случае $B_{11}H_{11}^{2-}$топологически это невозможно – одна из вершин имеет координационное число 6 (по бору) [41, 42]. Имеется ещё один интересный вопрос об отношении икосаэдра к остальным полиэдрам, имеющим 12 вершин. Ещё Липском в 1966 году установил изомеризацию в *клозо*-боратах с точки зрения перехода алмаз-квадрат-алмаз (DSD или DSD-процесс (например, икосаэдр-кубооктаэдр-икосаэдр) рис. В.11) [43]:

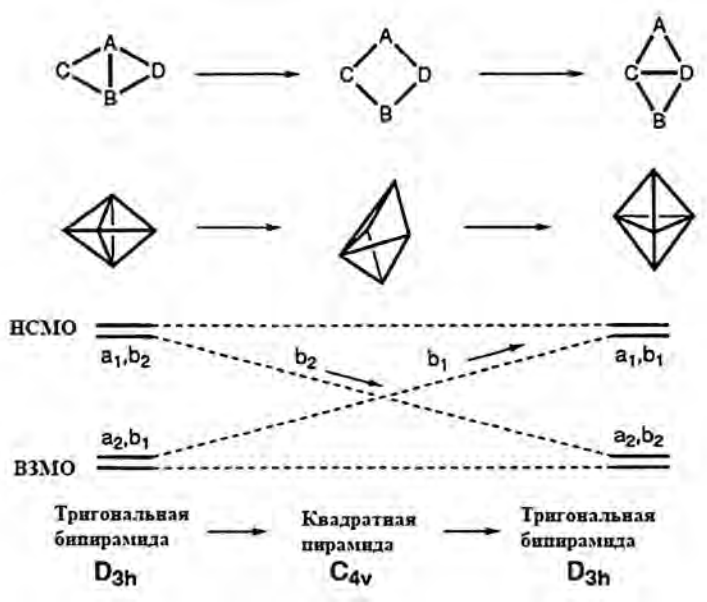


Рис. В.11. Возможные перегруппировки в пятивершинных кластерах, возникающие при этом перекрывании орбиталей

Особый интерес здесь в том, что в этом DSD-процессе икосаэдр переходит в кубооктаэдр, т. е. из симметрии I_h полиэдр переходит в симметрию O_h. Этот процесс улучшает упаковку путём уменьшения как граней, так и рёбер – из 30 рёбер и 20 граней получается 24 ребра и 14 граней, причём из 4 граней кубооктаэдра в результате DSD-процесса 6 становятся квадратными, а 8 остаются дельтаэдрами. Этот процесс упаковки приводит к новому полиэдру. Процессы полиэдрообразования и их дуализации очень важны в топологии полиэдров [9, 27]. Рисунок показывает три пары двойных (dual) полиэдров, имеющих I_h симметрию. Двойником икосаэдра является регулярный додекаэдр и т. д. (рис. В.9).

Как уже выше рассматривалось, ярким примером икосаэдрических кластеров является дельтаэдрический бороводородный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Такие же борные икосаэдры, как и в $B_{12}H_{12}^{2-}$, составляют структуру элементарного бора и его аллотропных модификаций, а также ряда богатых бором боридов. Понимание структуры и характера связывания в бесконечных твердофазных структурах, основанных на икосаэдрических строительных блоках B_{12}, также актуально для многих других кристаллических веществ. Заметим, что икосаэдрический блок B_{12}, кроме 26 каркасных электронов имеет ещё 12 электронов для экзо-полиэдрических σ-связей, итого 38 электронов. Бор уникален по структурной сложности его известных на настоящее время около 16 аллотропных модификаций B_n, где n – количество атомов в элементарной ячейке [1-5, 44-46]. Основной структурной единицей в различных

аллотропных модификациях бора является икосаэдр. В кристаллических решётках бора икосаэдры связаны или напрямую, или через мостиковые атомы (рис. В. 8). Число несвязанных валентных электронов в икосаэдре B_{12} равно 10, что недостаточно для образования двенадцати двухцентровых двухэлектронных связей, и поэтому в кристаллических модификациях бора встречаются двухэлектронные многоцентровые связи. Строго говоря, у высокочистого кристаллического бора точно установлены только четыре полиморфных модификаций α-B_{12} (α-R, α-B), ромбоэдрический, β-B_{106} (β-B, β-R) ромбоэдрический, α-B_{192}, (T-192, β-T) тетраэдрический и ɤ-B_{28} ромбоэдрический (ɤ-B). Как отмечалось, структуры всех этих аллотропных форм основаны на различных путях объединения икосаэдров B_{12}. Даже неупорядоченный (аморфный) бор содержит икосаэдрические фрагменты B_{12} кристаллического бора, связанные друг с другом без образования дальнего порядка [47].

Первой из полиморфных модификаций бора была получена в 1943 г. α-тетрагональная форма, содержащая в элементарной ячейке 50 атомов бора ($4B_{12}$+2B), но её очень трудно получить в чистом виде [1-5, 48, 49]. Эта форма образуется только в присутствии углерода или азота, причём состав её более правильно изображать как $B_{50}C_2$ и $B_{50}N_2$. В элементарной ячейке этой фазы находятся 4 икосаэдра B_{12} и 2 мостиковых атома в состоянии sp^3-гибридизации, которые связаны с 4-мя икосаэдрами (рис. В.12).

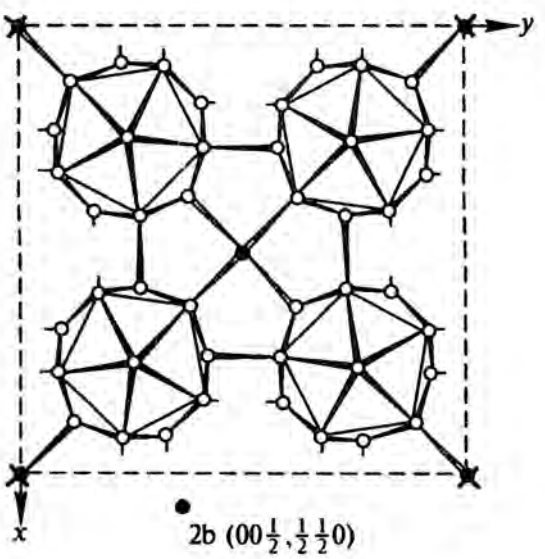


Рис. В.12. Кристаллическая структура α-бора

Поскольку в РСА атомы B, C и N трудноразличимы, есть вероятность того, что мостиковую роль выполняют также атомы углерода или азота (полностью или частично). Остальные атомы занимают имеющиеся в кристаллической структуре пустоты. Таким образом, эту фазу можно изобразить $(B_{12})_4(B)_2$. Пространственная группа $P4_2/nnm$, Z=50, параметры a=8,75; c=5,06 Å. Выше 1200°C эта модификация переходит в ромбоэдрическую. Параметры тетрагональной решетки заметно различаются для разных кристаллов и, в среднем, составляют: a=8,75 и c=5,06 Å. Длины связей B-B в одиночных 4-х координированных атомах составляют 1,60 Å, что очень мало для B-B связей, но вполне подходит к связям B-C и B-N. И, наконец, структура должна содержать 160 валентных электронов на элементарную ячейку (26x4=104; 4x2=8, но 50 атомов бора имеют только 150 валентных электронов, остальные могут дать два атома C или два атома N). Строго говоря, эту полиморфную модификацию нельзя считать чистой модификацией бора.

Простейшей аллотропной модификацией является α- ромбоэдрическая форма α-B_{12} [50], которая состоит из почти правильных икосаэдров B_{12} в слегка деформированной кубической плотнейшей упаковке (рис. B.13).

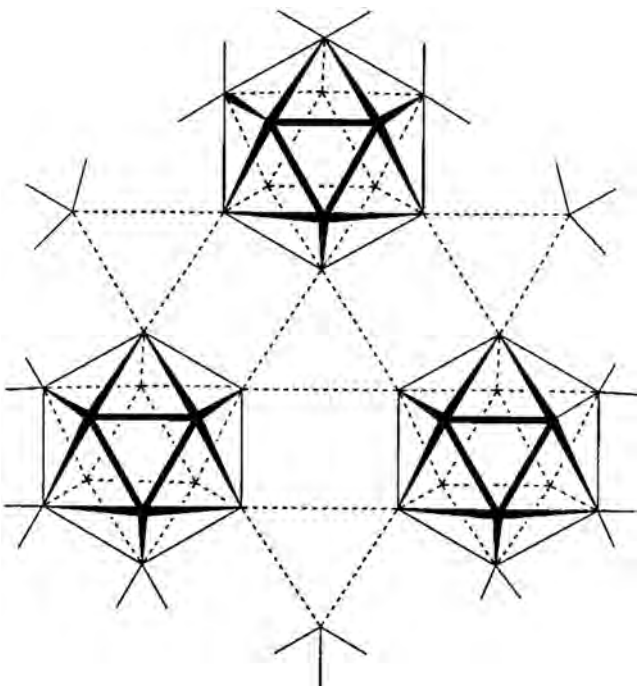


Рис. B.13. Структура α-ромбоэдрического бора (вид через ось C_3)

В ромбоэдрической ячейке $R\bar{3}m$ с a=5,057 Å и α=58,06^0, Z=1 находятся 12 атомов бора. Расчет МО ЛКАО- показывает, что в каждом кластере B_{12} 36 валентных электронов, из них 26 электронов заполняют 13 связывающих МО внутри икосаэдра B_{12}, а шесть образуют пары с 6-ю другими электронами от шести ближайших икосаэдров в соседних слоях; при этом образуются шесть ромбоэдрически направленных нормальных 2c2e связей. Оставшиеся четыре валентных электрона участвуют в образовании 6 экваториальных ковалентных 3c2e связей (6·2/3=4). Расстояния B-B внутри икосаэдра α-B_{12} находятся в пределах 1,71-1,77 Å [50].

Из всех полиморфных форм элементарного бора только α-ромбоэдрический бор наиболее близок к икосаэдрическому аниону $B_{12}H_{12}^{2-}$ вследствие неординарной структуры. В α-B_{12} сам икосаэдр образует элементарную ячейку (рис. 13).

Второй наиболее известной (наряду с α- B_{12}) полиморфной модификацией бора является β- ромбоэдрическая форма (β-B_{106}) (рис. В.14) термодинамически наиболее стабильная полиморфная форма бора и отличающаяся более сложной структурой, содержащей 105 (106) атомов бора в элементарной ячейке $R\bar{3}m$ (a=10,145 Å, α=65,17^0 [46, 51, 52].

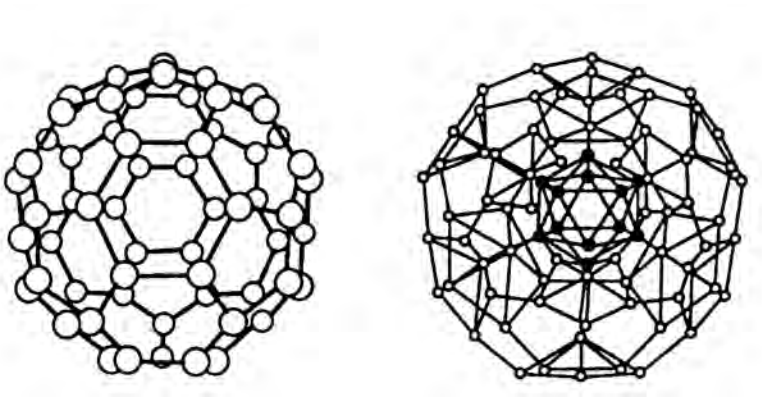


Рис. В.14. Структурные фрагменты β-ромбоэдрического бора,
в основе которого – «гигантский икосаэдр» B_{84}

Основной структурный мотив – центральный икосаэдр B_{12}, окруженный икосаэдром из икосаэдров (рис. В.15), причем 12 внешних икосаэдров дополнены связывающими группами B_{10}.

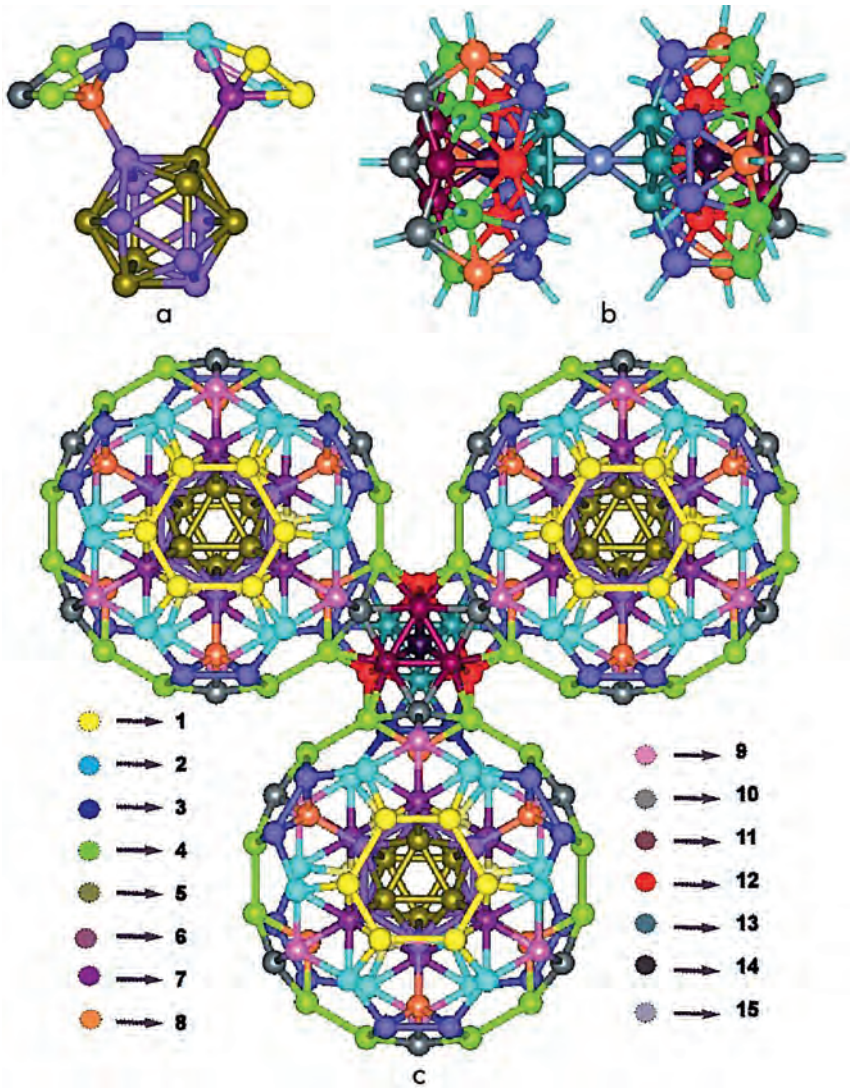


Рис. В.15. Кристаллическая структура β-ромбоэдрического бора, начиная с меньших фрагментов. *(a)* Образование B_{84}, начиная с внутреннего икосаэдра B_{12}. *(b)* Каждый фрагмент B_{84} имеет в своем окружении 6 фрагментов B_{84} и 6 фрагментов B_{10}, на рисунке показан один B_{10} и три B_{84}. *(c)* Фрагмент B_{28} соединен с таким же фрагментом через один мостиковый атом бора (B_{28}-B-B_{28})

Для наглядности можно представить 12 фрагментов B_7 (части икосаэдра), расположенных так, что вершинные атомы бора образуют центральную группу B_{12}, окруженную радиально расположенными пентагональными дисками – в результате получается фрагмент B_{84}. Затем 12 половинок икосаэдров дополняются двумя сложными группами B_{10} (на каждую элементарную ячейку приходится 84+10+10=104 атома бора). Последний атом бора находится в центре симметрии между двумя соседними конденсированными фрагментами B_{10}, объединяя все 105 (106) атомов бора в элементарную ячейку. Центральный икосаэдр B_{12} более искажен, чем в α-B_{12}: интервал B-B связей находится в пределах 1,62-1,80 Å. На рис. В.13 и В.14 приведены две различные картинки: кристаллические структуры α-B_{12} и β-B_{106}. Форму β-B_{106} можно рассматривать как состоящую из фрагментов B_{84}-(B_{10}-B-B_{10}), в свою очередь кластер B_{84} можно представить как B_{12}-$12B_6$, т.е. икосаэдр B_{12} прямо связан с 12 половинами других икосаэдров в элементарной ячейке. Кластеры B_{10} есть продукт конденсации трех икосаэдров B_{12} вокруг тройной оси. Связи B-B внутри икосаэдров длиннее, чем экзо-полиэдрические. Полиморфная форма α-B_{12} более плотная и более твердая, чем β-B_{106} (плотность в г/см^3 α-B_{12}-2,46, β-B_{105}-2,35 [48, 51-53]. При комнатной температуре α-B_{12} и β-B_{106} имеют подобную статическую энергию [46, 54], но более разупорядоченный β-B_{106} становится немного более стабильным. При высоких давлениях (несколько ГПа) более плотная α-B_{12} должна быть более стабильной при всех температурах. Еще при более высоких давлениях возможны взаимные переходы и аморфизация. Структурные параметры α-B_{12} и β-B_{105} приведены в таблице 3.

Таблица 3. Структурные параметры α-B_{12} и β-B_{105} [48, 51-53]

аллотропные модификации / параметры	α-B_{12}	β-B_{105}
Пространственная группа	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
a_0, Å	5,057	10,145
α, (^{0})	58,06	65,17
Z	1	4
$N_{атом}$	12	105
ρ, (Å^3)	0,1373	0,1278
$d_{мин}$(B-B) (Å)	1,71	1,62
$d^{ср.}$(B-B) (Å)	1,77	1,80
$N^{ср.}_{(коор. число)}$	5,50	6,40

Эти данные несколько варьируют в зависимости от метода синтеза.

Недавно при исследовании фазы β-B_{106} в условиях высоких давлений (12, 15 и 20 ГПа) и высоких температур (1800, 2000 К) была получена новая полиморфная модификация бора - γ-B_{28}, содержащая 28 атомов бора в элементарной орторомбической ячейке Pnnm с параметрами a=5,0544, b=5,6199 и c=6,9873 Å [55, 56] (рис. В.16).

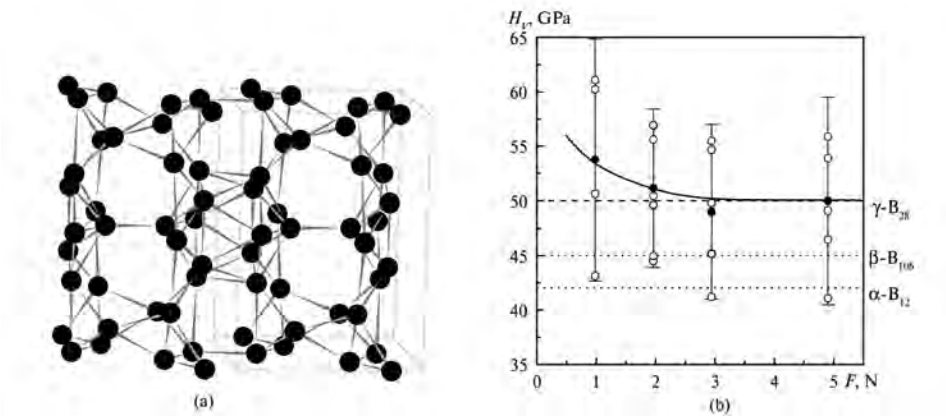


Рис. В.16. Кристаллическая структура γ-B_{28} (а). График зависимости фазовой жёсткости от нагрузки *(b)*.

В структуре этой фазы, состоящей из 2-х икосаэдров B_{12} и двух пар B_2-$(B_{12})_2B_2$, центры икосаэдров образуют слегка искаженную кубическую упаковку как в α-B_{12}, но все октаэдрические пустоты заполнены парами B_2 и таким образом, фаза ɤ-B_{28} плотнее, чем α-B_{12}. Структура ɤ-B_{28} напоминает структуру типа NaCl с икосаэдрами B_{12} и парами B_2, играющими роль анионов и катионов, соответственно: $B_2^{\delta+}$ $B_{12}^{\delta-}$. Эта ионность формы влияет на электронные свойства, поглощение в ИК области и диэлектрические константы, что зависит от различных электронных свойств B_2- и B_{12}-кластеров и, как результат-переноса заряда между ними. Средние расстояния B-B в икосаэдре ~1,80 Å, а в B_2-1,73. Фаза способна оставаться стабильной при комнатной температуре. Окончательная структура фазы ɤ-B_{28} была уточнена после расчетов ab initio [56].

Наконец, четвертой модификацией бора принято считать β-тетрагональную форму Т-192 (β-B_{192} Т-B_{192}) [57-61]. В отличие от α-B_{52} эта фаза образуется при водородном восстановлении BBr_3 при 1270^0C без посторонних добавок. Впервые она была сообщена в 1960 году [52], но не была доказана ее структура. Кристаллическая ячейка содержит четыре единицы B_{21}-$2B_{12}$-$B_{2,5}$:190-192 атома бора. Каждый икосаэдр B_{12} прямо связан с 6-ю соседними икосаэдрами B_{12}, 5-ю двойниками B_{21} и одним атомом бора. Кластер B_{21} в β-B_{192} образован двумя икосаэдрами, имеющими одну общую грань (рис. В.17), что обеспечивает образование плотной структуры.

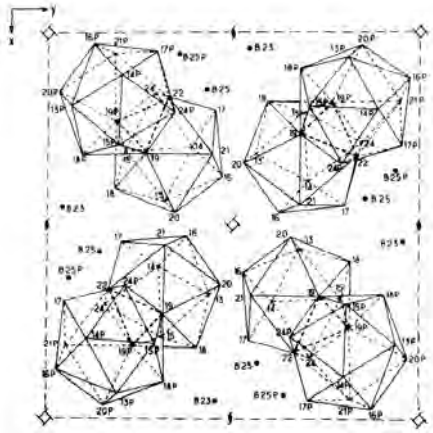


Рис. В.17. Структурные фрагменты B_{21}

Кристаллическая структура фазы β-B_{192} весьма близка структуре α-AlB_{12}) [57, 62-64]. Структуры β-B_{192} и α-AlB_{12} обе содержат простые и слитые икосаэдры, однако в бориде алюминия двойник дефективный, в отличие от β-B_{192}. Средние B-B расстояния в β-B_{192} находятся в интервалах: в икосаэдре B_{12} 1,738-1,881 Å, в кластере B_{21} 1,692-1,938 Å; между икосаэдрами B_{12}-B_{12}, между B_{12}-B_{21} и между B_{21}-B_{21}: 1,641-1,789 Å.

Проблема стабильности аллотропных модификаций бора требует дальнейшего изучения, как и проблема их взаимных превращений. Известно несколько фазовых диаграмм бора давление-температура [56, 59-61]. На рис. В.18 приведены фазовые диаграммы из [58] и [60].

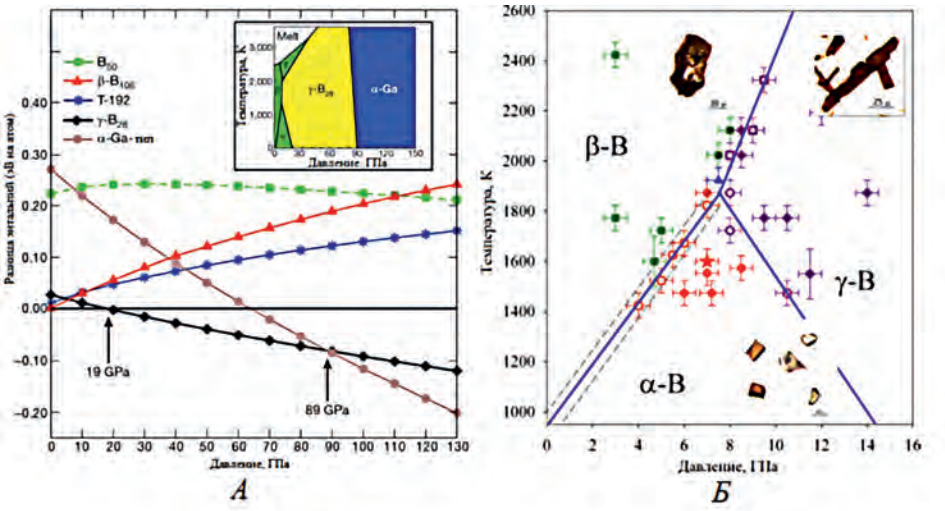


Рис. В.18. А) Стабильность различных фаз бора. Б) Фазовая диаграмма бора.

Фазы α-B_{12} и β-B_{192} могут существовать при обычных температурах, причем фаза β-B_{105} более стабильна [54, 66]. При высоких температурах и давлениях стабильны α-B_{12}, ɤ-B_{28} и β-B_{105}, однако при варьировании p и T модификации бора подвергаются многочисленным взаимным превращениям [54, 56, 59-61, 65, 66]:

$B_{ам}$.→ α-B_{52}; $B_{ам}$.→ α-B_{12}; $B_{ам}$.→ (α-B~~12~~ или α-B_{52})→β-B_{106}; β-B_{106} → α-B_{12} → ɤ-B_{28};

β-B_{106} → α-B_{52} → ɤ-B_{28}; ɤ-B_{28} → β-B_{192} и др. При давлениях выше 160 ГПа образуется сверхпроводящая фаза (температура Кюри 6-12 К) с неизвестной структурой. Большинство фаз основано на икосаэдрах B_{12} и икосаэдрических фрагментах и только ɤ-B_{28} фаза относится к структурам типа NaCl с чередующимся расположением икосаэдров B_{12} и атомных пар B_2. При давлениях выше 10 ГПа ɤ-B_{28} фаза устойчива до 2200 К, а выше этой температуры устойчива β-B_{192}. Нужно отметить, что высокотемпературные части фазовых диаграмм до настоящего времени не очень ясны. Таким образом, в таблице 4 приведены основные аллотропные модификации элементарного бора.

Таблица 4. Аллотропные модификации бора

Модификация	Число атомов бора в элементарной ячейке	Структурные фрагменты в элементарной ячейке
α-ромбоэдрический бор	12	Один икосаэдр B_{12}
β-ромбоэдрический бор	105	$B_{84}\cdot(B_{10}\cdot B\cdot B_{10})$
ɤ-орторомбический бор	28	$2B_{12}\cdot 2B_2$
β-тетрагональный бор	188-192	$B_{21}\cdot 2B_{12}\cdot B_{2,5}$
α-тетрагональный бор	50	$4B_{12}\cdot 2B$

Среди других модификаций элементарного бора внимание исследователей привлекают боросодержащий аналог фуллерена-боросферен B_{40} (рис. В.19) и двумерная борсодержащая модификация, некоторые формы которой аналогичны графену – борофену (рис. В.20).

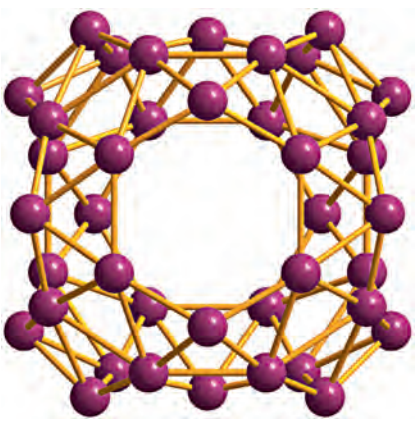


Рис. В.19. Боросферен B_{40}

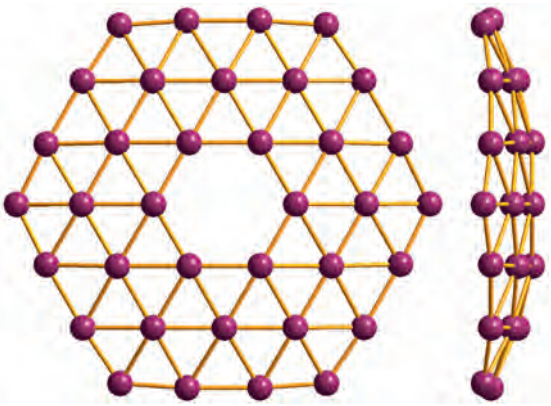


Рис. В.20. Кластер B_{36}, который может рассматриваться как минимальный борофен; фронтальный и боковой вид.

Бор из-за дефицита электронов не может образовать полного аналога фуллерена C_{60} в форме стабильной делокализованной системы, но синтезирован полиэдрический боросферен B_{40}, сфера которого состоит из правильных шестиугольников в полюсной части и правильных семиугольников в экваториальной [67], тогда как структура фуллерена C_{60} содержит пяти- и шестиугольники. В боросферене B_{40} большая часть электронов участвует в образовании 3c2e B-B связей. Боросферен синтезирован в форме ряда модификаций [68, 69]. β_{12} –Борофен, основу структуры которой составляет икосаэдр B_{12}; X_3-борофен; неплоская форма; отдельный лист B_{36} (на рис. В.20 изображён фронтально и сбоку (тогда называют 2-Pmmn-борофен). Четвёртая модификация борофена аналогична графену.

Другой интересной икосаэдрической структурой бора с симметрией I_h являются карбиды бора со стехиометрией $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$ [27, 45, 70-75]. Эти соединения имеют структуру (рис. В.6), в которой икосаэдры B_{12} соединены планарными шестичленными кольцами C_2B_4, аналогичными шестичленным кольцам планарного графита, причём в системе существует область гомогенности между этими двумя крайними составами [74, 75], и поэтому структура не является однородной при любом составе. Проблема распределения атомов углерода создаёт проблему области гомогенности, которая остаётся пока не до конца ясной. Следует отметить вместе с тем, что свойства борного икосаэдра в карбиде бора $B_{12}C_3$ значительно отличаются от борного икосаэдра в $B_{12}H_{12}^{2-}$. В карбиде бора есть, видимо, два типа икосаэдров B_{12} и $B_{11}C$. Икосаэдры в B_{12} связаны цепью C_3, а в икосаэдре $B_{11}C$ – связью C-B-C [74, 75]. Планарность шестичленных колец C_2B_4 предполагает «бензоидный тип» ароматичности. Дополнительные атомы углерода в $B_{12}C_3$ или атомы бора в $B_{13}C_2$ связывают атомы углерода с образованием аллен-подобного C_3 или CBC цепей, соответственно, в направлениях, перпендикулярных плоскостям C_2B_4 колец. Комбинация очень стабильных ароматических гексагональных колец C_2B_4, слившихся с очень стабильными B_{12} икосаэдрами, является причиной наблюдаемой стабильности и прочности $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$-структур, включая чрезвычайно высокую твёрдость и температуру

плавления этих карбидов бора. В таблице 5 приведены длины связей в карбиде бора $B_{12}C_3$ [44].

Таблица 5. Длины связей в карбиде бора $B_{12}C_3$

Связь	Длины связи, Å
B-B (внутри икосаэдра)	1,789
B-B (между икосаэдрами)	1,718
$B_{икос.}$–C	1,604
$B_{цепи}$ - C	1,435

Следует отметить, что карбид бора близок β-ромбическому бору. Вообще состав карбида бора меняется от $B_{12}C_3$ в широких пределах вплоть до $B_{13}C_3$ [76]. Может быть, его формулу правильно было бы записывать как $B_{13}C_3$, состав этой фазы может меняться в широких пределах и приближаться к $B_{12}C_3$. Структура построена из полиэдров B_{84}, но в данном случае они просто связаны линейными группами C-B-C вместо более крупных групп B_{10}-B-B_{10} в β-ромбоэдрическом боре. В результате упаковка фрагментов из 13 икосаэдров становится более плотной, что отражается на разнице элементарной ячейки (a=5,175 Å и α=65,74^0). Характерной особенностью этой структуры является наличие правильных гексагональных плоских колец B_4C_2.

Структуры многих бинарных боридов металлов с высоким содержанием бора (особенно те, которые имеют отношение B/M ≥4) построены из полиэдров бора, например, октаэдры B_6 в MB_4 и MB_6 (M=La и др.), икосаэдры B_{12} в UB_{12} и др., а также икосаэдры икосаэдров в YB_{66} и др. [77-81].

Структуры целого ряда из них были определены рентгено-структурным методом задолго до открытия всех полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Поэтому не удивительно, что первые компьютерные расчёты $B_nH_n^{2-}$были выполнены на основе дельтаэдров в структурах твёрдых боридов металлов. Так, в 1954 году Лонге-Хиггинс и Робертс [31] показали, что октаэдры B_6 в структуре борида кальция (рис. 5) устойчивы в форме дианионов [B_6^{2-}]. В 1960 году Липском и Бритон [80] сообщили, что расширение топологических методов на полиэдрические бороводороды и бориды металлов с применением многоцентровых орбиталей позволяет объяснять характер химического связывания в этих структурах.

В отличие от многих сложных структур, которые формально напоминают β-ромбическую форму бора, структуры кубических боридов MB_{12} и MB_6, составляющих обширные и важные классы, сравнительно просты [25, 27, 34, 44]. Соединения состава MB_{12} образуют многие электроположительные металлы (например, Sc, It, Zr, Ln и An). Они кристаллизуются в структуре типа NaCl с гранецентрированной кубической решёткой, в которой атомы металла чередуются с кубооктаэдрическими кластерами B_{12}. Аналогично кубические гексабориды MB_6 имеют простую решётку типа CsCl, в которой галоген замещён октаэдрами B_6. Эти октаэдры B_6 связаны друг с другом по всем шести направлениям, образуя жёсткую, но открытую решётку, которая может включать крупные атомы электроположительных металлов в узлах кубической подрешётки. Жёсткость решётки из атомов бора проявляется в

очень малом линейном коэффициенте теплового расширения гексаборидов и в узком интервале параметров решётки этих фаз, которые меняются лишь в пределах 4% (4,10-4,27 Å), в то время как диаметры атомов металлов меняются в пределах 25% (3,55-4,45 Å). В отличие от бороводородных анионов $B_nH_{2n}^{2-}$ в 3-мерной кристаллической решётке перенос электронов на каждый полиэдрический фрагмент в боридах не требуется. Расчёты для MB_6 (M=Ca, Sr, Ba) показывают, что перенос электронной плотности на полиэдр составляет 0,9-1,0 е [1, 3, 31]. Это также объясняет, почему фазы $M_{1-x}B_6$ с дефицитом металла остаются стабильными и почему щелочные металлы (Na, K) могут образовывать гексабориды. На рис. В.6 приведена кубическая решётка CaB_6, в которой октаэдры B_6 расположены внутри кубической решётки типа NaCl. Аналогично в додекаборидах MB_{12}, икосаэдры B_{12} занимают места атомов хлора в решётке NaCl. Структура и свойства многих боридов ещё раз демонстрируют неадекватность описания связей как чисто ионных, ковалентных или металлических. Так, например, гексаборид LaB_6 традиционно рассматривают как жёсткую, ковалентносвязанную сетку из октаэдров B_6 с образованием многоцентровых связей внутри каждого борного октаэдра и двухцентровых связей B-B между октаэдрами. Это требует переноса до двух электронов от металла к подрешётке бора, т. е. получается ионная связь $La^{2+}B_6^{2-}$, помимо ковалентных связей между борными октаэдрами. Однако электропроводность LaB_6 выше, чем у металлического лантана, что указывает на неприменимость рассмотренной схемы химического связывания. Классификация боридов в соответствии с периодической системой не даёт обычного изменения стехиометрии при переходе от одной группы к другой. Подробное рассмотрение структурных особенностей икосаэдрических соединений бора – элементарного бора, карбидов бора и некоторых боридов представляется необходимым фундаментом при обсуждении материаловедческих проблем полиэдрических бороводородных анионов, особенно их термических и термодинамических свойств с учётом того обстоятельства, что икосаэдрический полиэдр является конечной стадией пиролиза всех бороводородных структур.

ЛИТЕРАТУРА к введению

1. *N.N. Greenwood,* Boron Pergamon Press. Oxford, pp. 327, 1975.
2. *Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко,* Бор, его соединения и сплавы, изд. АН УССР, Киев, с. 589, 1960.
3. *Matkovich,* Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag, Berein, pp. 656, 1977.
4. *Gmelin,* Handbook of Inorg. Chem. Boron, Suppl v.z. Elemental Boron, Boron Carbides, p.242, 1981.
5. *N.N. Greenwood,* Earnshcaw, Химия элементов.
6. *W.N. Pauling,* JACS, vol. *51, p. 26, 1929.*
7. *W.N. Lipscomb.* Boron Hydrides, Benjamin, N.Y., pp. 275, 1963.
8. *R.E. Williams,* Inor. Chem., vol. 10, p. 210, 1971.
9. *R.E. Williams,* Chem. Rev., vol. 92, p. 177, 1992.
10. *1Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фадеев,* Основы кристаллографии, М. Физматлит, 2006.
11. *И. Кеплер,* О шестиугольных снежинках, М. Наука, 1982.
12. *Л.Я. Жмудь,* Пифагор и его школа, М. Наука, с. 192, 1990.
13. *А.О. Маковелеский,* Досократини: доэлеатовский и элеатовский периоды, Минск, «Харвест», с.48, 1999.
14. *Платон, Тимей,* Собр соч. в 4-х томах, т. III, М. Мысль, с. 451, 1990.
15. Начала Эвклида пер. п/р И.Н. Веселовского и М.Я. Выгодского, М. ГТТЛ, кн. XIII, 1948-1950.
16. *И. Лакатос,* Доказательства и опровержения. Как доказываются теоремы, М. Наука, 1967.
17. *L. Pauling, S. Weinbaum,* Ztschr. Kristallg, bd. 87, s. 181, 1934.
18. *Н.В. Белов,* Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., 1947.
19. *G.S. Zhdanov, N.G. Sevastyanov,* Compt. Rend. Acad. Sci USSR, vol. 32, p. 432, 1941.
20. *A. Stok,* Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1933.
21. *J.S. Kasper, C.M. Lucht, D. Harker,* Acta Gryst., vol. 3, p. 436, 1950.
22. *Ф. Клейн,* Лекции об икосаэдре и решении уравнения пятой степени, пер. с немецкого п/р А.Н. Тсорина, М. Наука, с. 336, 1989.
23. *Т.В. Богдан,* Кристаллические структуры простых веществ-неметаллов. Уч. мет. пособие МГУ, Баку, 2015.
24. *В.И. Моисеев,* Сага об икосаэдре. ООО «АН Мишельгрупп» НКРЦ М. 2012, Деп. В ВИНИТИ РАН №370В2012.
25. *R.B. King,* Inor. Chem. Acta, vol. 198-200, p. 841, 1992; , vol. 181, p. 217, 1991.
26. *J.W. Cobb,* the Icosahedron, 2005-2007.
27. *R.B. King,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1119, 2001.
28. *F.A. Cotton,* Chemical Applications of Goup. Theory, Wiley, N.Y., 1971.
29. *Р. Лолор,* Сакральная геометрия. Философия и практика. ЗАО “Книжный клуб 36,6”, М. 2016.
30. *K. Shirai, Proc.* 11th Inter. Symp. Boron, Borides and Related Compounds, Tsukuba, Japan, 1993.
31. *H.C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts,* Roy. Soc. London Ser. A, vol. 230, p. 110, 1955; vol. 224, p. 336, 1954.
32. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука, с. 486, 2009.
33. *K. Wade,* Electron Deficient Boron and Carbon Clusters Eds. G.A. Olah, K. Wade, R.E. Williams, N.Y. Willey, 1991.

34. *Ю.Б. Кузьма,* Кристаллохимия боридов, изд. Львовского госуниверситета, Львов, 1983.
35. *H. Werheit, M. Luax, U. Kuhlmann,* Phys. Status Solidi, vol. 176B, p. 415, 1993.
36. *C. Balin,* Acta Crystallogr. Sect. B, vol. 36, p. 1339, 1980; vol. 37, p. 2060, 1981.
37. *С.П. Губин,* Химия кластеров, М. Наука, 1987; Карбонилы металлов.
38. *A.B. Pope,* Heteropoly, Isopoly, Oxometallates, Springer, Berlin, 1983.
39. *L. Hecht, B. Stevens,* New. Exploration with the Moon Model, 21 the Century Science and Technology, p. 58, 2004.
40. *S.H. Narayan,* Boron Science: New Technologies and Application. Boca Raton: CRC Press, 850 p, 2012.
41. *R.B. King, A.J.W. Duijvestijn,* Inor. Chem. Acta, vol. 178, p. 55, 1990.
42. *F.Klanberg, E.L. Muetterties,* Inor. Chem., vol. 5, p. 1955, 1966.
43. *W.N. Lipscomb,* Science, vol. 196, p. 1047, 1977.
44. *А. Уэллс,* Структурная неорганическая химия, т. 3, М. Мир, 1988.
45. *D. Emin,* Phys. Today, vol. 40, p. 55, 1987.
46. *A. Masago, K. Shiai, H. Katayama-Yoshida,* Phys. Rev., vol. 73B, p. 104102, 2006.
47. *R. G. Delaplane, U. Dahlorg, B.Graneli et al, J. Non-Crystal.* Solids, vol. 104(2-3), p. 249, 1988; vol. 106(1-3), p. 66, 1988.
48. *G. Will, B. Kiefer, Z. Anorg.* Allg. Chem., bd. 627, s. 2100, 2001.
49. *O.O. Kurakevich,* J. Superhard Mater, vol. 31, p. 139, 2009.
50. *B.F. Decker, J.S. Kasper,* Acta Crystallogr., vol. 12, p. 503, 1959.
51. *J.L. Hoard, D.B. Sullenger, C.H.L. Kennard, R.E. Hughes,* J. Solid State Chem., vol. 1, p. 268, 1970; JACS, vol. 80, p. 4507, 1958.
52. *R.E. Hughes, C.H.L. Kennard, D.B. Sullenger et al,* JACS, vol. 85, p. 361, 1963.
53. R.H. Wentrof, J. Science, vol. 147, p. 49, 1965.
54. *M.J. von Setten, M.A. Vijttewaal, G.A. de Wijs, R.A. Groot,* JACS, vol. 129, p. 2458, 2007.
55. *A.R. Oganov, J. Chen, J. Gratti et al,* Nature, vol. 457, p. 863, 2009; vol. 460, p. 292, 2009.
56. *A.R. Oganov, C.W. Glass, J. Chem.* Phys., vol. 124, p. 244704, 2006.
57. *M. Vlasse, R. Naslain, J.S. Kasper, K.J. Ploog,* J. Solid State Chem., vol. 28, p. 289, 1979.
58. *V.I. Solozhenko, O.O. Kurakevich, A.R. Oganov, J. Superhord.* Mater., vol. 30, p. 428, 2008.
59. *Y.Z. Ma, Prewitt, G.T. Zon et al,* Phys. Rev, vol. B67, p. 174116, 2003.
60. *O.O. Kurakevich, Y. Le Godec, T. Hammonda, C.H. Goujon,* High Pressure Research, vol. 32, p. 30, 2012.
61. *А.М. Молодец, А.А. Голышев,* Письма в ЖЭТФ, т. 108, с. 430, 2018.
62. *I. Higashi, T. Sakurai, T. Atoda, J.* Solid State Chem., vol. 20, p. 67, 1977.
63. *I. Higashi, T. Ito,* Inter. Symp. On Boron, Borides and Related Compounds, Duisurg, FRG, 1987.
64. *Higashi, J. Solid,* State Chem., vol. 154, p. 168, 2000.
65. *B. Albert, H. Hillebrecht,* Angew. Chem. Int. Ed., vol. 48, p. 8640, 2009.
66. *M. Widom, M. Mihalkovich,* Phys. Rev., vol. B 77, p. 064113, 2008.
67. *H.-J. Zhai, Zh. Ya-Fan , L.Wei-Li et al,* Nature Chemistry, vol. 8, p. 727, 2014.
68. *A.J. Mannix, X.-F. Zhon, B. Kiraly et al,* Science, vol. 350, p. 1513, 2015.
69. *B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong et al,* Nature Chemistry, vol. 8(6), p. 563, 2016.
70. *K.H. Clark, J.L. Hoard,* JACS, vol. 65, p. 2115, 1943.
71. *G. Will, J. Kossobutzki, J. Less-Common.* Met., vol. 44, p. 87, 1976.

72. *M. van Schilgaarde, W.A. Harrison, J. Phys.* Chem. Solids, vol. 46, p. 1093, 1983.
73. *B. Morosin, A.W. Mullendore, Dand Emin, G.A. Slack,* In Boron Rich Solids (AID Conf. Proc. 140), N.Y., 1986.
74. *D. Emin, J. Aselage, C.L. Beckel et al,* Boron Rich Solids (AIP Conf. Proc. 231, Am. Inst. Physics, N.Y., 1994.
75. *U. Kuhlmann, H. Werheit,* Solid State Commun., vol. 83, p. 849, 1992.
76. *A.R. Barron, G. Wilkinson,* Polyhedron, vol. 5, p. 1897, 1986.
77. *P. Rogl, H. Nowotny, J. Less-Common.* Met B, vol. 61, p. 39, 1978.
78. *J. Etourneau, P. Hagenmuller,* Philos. Mog. B, vol. 52, p. 589, 1985.
79. *B. Albert, Eur. J. Inorg.* Chem, p. 1679, 2000.
80. *W.N. Lipscomb, D. Britton, J. Chem.* Phys., vol. 33, p. 275, 1960.
81. *W.N. Lipscomb, J. Less-Common.* Met., vol. 82, p. 1, 1981.
82. *H.C. Longuet-Higgins, J. Chem.* Phys. vol. 46, p. 268, 1949.

Глава 1
Процессы формирования полиэдрических бороводородных структур $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12)

В настоящее время в химии полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) накоплен богатый синтетический материал. Известно большое число методов их синтеза. Вместе с тем не все анионы $B_nH_n^{2-}$ являются в одинаковой степени доступными и изученными. Если анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_6H_6^{2-}$ не представляют проблемы с точки зрения их синтеза, хранения и исследования, то анионы $B_{11}H_{11}^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$ синтезировать и исследовать уже труднее, синтез анионов $B_8H_8^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$ требует дальнейшего совершенствования, а их свойства изучены ещё недостаточно. Важной проблемой является как доступность стартовых соединений и стадийность процессов получения $B_nH_n^{2-}$, так и их термодинамическая и кинетическая устойчивость в различных средах.

Поэтому систематизация накопленного синтетического материала по анионам $B_nH_n^{2-}$ с последующим выявлением присущих им закономерностям представляется полезной и важной задачей. В определенной степени она решена в работах [1-5, 7]. Известные методы синтеза анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) можно подразделить на три основных группы, если в основу принять типы исходных веществ:

A. Ионные соли, например MBH_4, MB_3H_8, $M_2B_{10}H_{10}$ (M-ионы щелочных элементов).
B. Нейтральные бораны, например, B_2H_6, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$.
C. Комплексы боранов с основаниями Льюиса, например, LBH_3, $B_{10}H_{12}L_2$ (L–основание Льюиса).

Обобщение экспериментальных данных позволяет заключить, что при определённых условиях (температура, растворитель, время реакции и скорость удаления продуктов реакции), любое попарное сочетание A, B и C или любое соединение, принадлежащее группам A и C, может привести к получению клозо-бороводородной структуры. Таким образом, имеется пять групп методов синтеза анионов $B_nH_n^{2-}$: из A, C, AB, AC и BC, в качестве примера можно привести синтез анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$

1. $12KBH_4 \rightarrow K_2B_{12}H_{12} + 10KH + 13H_2$ (A)
3. $B_{10}H_{12}[(C_2H_5)_3N]_2 \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10}$ (C)
3. $2NaBH_4 + B_{10}H_{14} \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 5H_2$ (AB)
4. $2NaBH_4 + 10\ (C_2H_5)_3NBH_3 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 10\ (C_2H_5)_3N + BH_2$ (AC)
5. $2(C_2H_5)_3NBH_3 + 5B_2H_6 \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + H_2$ (BC)

Эта классификация практически охватывает все известные методы получения полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) и, кроме того, позволяет предсказать новые. Так, в литературе описан лишь один пример синтеза, относящегося по нашей классификации к 3-ей группе: получение полиэдров из комплексов $B_{10}H_{12}L_2$ (L–основание Льюиса). Мы синтезировали анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ пиролизом комплекса $(C_2H_5)_3NBH_3$:

$12\ (C_2H_5)_3NBH_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 10\ (C_2H)_3N + 11H_2$

Нами разработан также метод получения $B_{12}H_{12}^{2-}$ пиролизом тетрагидроборатов щелочных металлов [3а]:

$12MBH_4 \rightarrow M_2B_{12}H_{12} + 10MH + H_2$ (M=Na-Cs)

Этот процесс был нами существенно катализирован при использовании тетрафторобората:

$36NaBH_4 + 10NaBF_4 \rightarrow 3Na_2B_{12}H_{12} + 10B + 40NaF + 54H_2$

В принципе, борогидрид натрия можно заменить на гидрид натрия NaH:

$12NaBF_4 + NaH \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 48\ NaF + 13H_2$

Вполне понятно, что первой стадией в последнем случае является образование $NaBH_4$, и скорость его образования будет определять скорость и выход полиэдрического аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Эти методы носят общий характер и могут служить способом получения додекагидро-додекаборатов других щелочных металлов, кроме лития.

Важной задачей является разработка удобных методов синтеза низших членов ряда анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-9). Наш анализ известных данных показал, что в основу синтеза низших полиэдрических бороводородных анионов следует положить следующие принципы [7]:

– повышение температуры по сравнению с температурами синтеза анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$;
– быстрое выведение целевого продукта из реакционной зоны.

В качестве исходных веществ использовали MB_3H_8 ($M=Na^+ \div Cs^+$, $[(CH_3)_4N]^+$), борный остов которых уже содержит дельтаэдры и переход, например, к $B_6H_6^{2-}$ требует минимального числа взаимодействий боросодержащих частиц B_3H_x. Термические превращения $[(CH_3)_4N]\ B_3H_8$ в интервале 100-280^{0}C и диоксаната NaB_3H_8 в глимовых растворах в интервале 105-195^{0}C приводят к аниону $B_6H_6^{2-}$ [3и]. Закономерность в выходах $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ из $B_3H_8^-$ связана с более быстрым ростом доли энтропийного фактора в величине ΔG^0обр. для аниона с меньшим числом атомов бора в остове и более простой конфигурацией, что способствует образованию более простого по геометрии бороводородного аниона $B_6H_6^{2-}$. Поэтому низшие полиэдрические частицы необходимо быстро выводить из реакционной зоны, т. к. в противном случае будет идти достройка полиэдров до $B_{12}H_{12}^{2-}$.

В синтезах полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) весьма важными являются так называемые реакции BH_x-конденсации [1а, 3а], т. е. процессы, в которых образование многоатомного борного остова можно формально представить как результат последовательного соединения друг с другом неких «элементарных» борсодержащих частиц или фрагментов. При этом можно выделить два типа подобных процессов. К первым относятся известные реакции конструирования борных полиэдров на основе аниона BH_4^- или комплексов $L{\cdot}BH_3$ (L–основание Льюис), где роль конденсирующихся частиц играют частицы BH_x^- и BH_x , соответственно. Ко второму типу процессов относятся превращения аниона $B_3H_8^-$, где уже имеются готовые дельтаэдрические грани B_3H_x образующегося многогранника. К BH_x-конденсации можно отнести также образование замкнутых полиэдров $B_nH_n^{2-}$ из *нидо*-борных остовов, если эти процессы можно формально описать схемой последовательного присоединения к готовому остову элементарных боросодержащих частиц или фрагментов.

В табл. 1 приведены данные по экспериментальному обоснованию схемы BH_x - конденсации в полиэдрических бороводороных анионах.

Таблица 1. Синтез $B_nH_n^{2-}$ методом BH_x-конденсации

Исходные реагенты		Образующийся полиэдр	Литература
Остов	Конденсирующиеся частицы		
_	$L{\cdot}BH_3$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[4]
_	BH_4^-	$B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$	[3, 6, 7]
BH_4^-	$L{\cdot}BH_3$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8]
_	$B_3H_8^-$	$B_6H_6^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$	[6, 9-11]
B_5H_9	BH_4^-	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8, 12]
$B_{10}H_{10}^{2-}$	$L{\cdot}BH_3$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8, 12]
$B_{10}H_{12}L_2$	BH_4^-	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8, 12]
$B_{10}H_{13}^-$	BH_4^-	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[9, 13]
$B_{10}H_{14}$	$L{\cdot}BH_3$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8, 12]
$B_{10}H_{14}$	BH_4^-	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[9, 13]
$B_{11}H_{14}^-$	$L{\cdot}BH_3$	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8, 12]
$B_{11}H_{14}^-$	BH_4^-	$B_{12}H_{12}^{2-}$	[8, 12]

В принципе возможен любой из процессов по схеме:

$B_pH_q + BH_x \rightarrow$ *клозо* – $B_nH_n^{2-}$,

где B_pH_q – любой гидрид бора и BH_x – любая «элементарная» боросодержащая частица или фрагмент [1а, 3а, 3и, 4, 7, 12]. Такая схема полезна для целенаправленного подбора реагентов при синтезе полиэдрических гидридов бора. Следует отметить, однако, что образование полиэдров из BH_3 – фрагментов происходит труднее, чем при использовании BH_4^- анионов в переходах $(C_2H_5)_4NBH_3 \rightarrow B_{10}H_{10}^{2-}$ [6] или $KBH_4 \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-}$ [3а]

Возможно, причиной этого является высокая энергия активации и малая скорость образования анионного заряда будущего полиэдра $B_nH_n^{2-}$ при BH_x – конденсации нейтральных частиц.

Заканчивая анализ общих положений конструирования полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$, следует ещё раз подчеркнуть наиболее важные три процесса:

– BH_x – конденсация
– формирование клозо-остова из нидо-структур
– трансформация низших полиэдров в высшие и наоборот.

1.1 BH_x – конденсация

Наиболее изучаемой и многочисленной группой реакций этого типа является взаимодействие между борогидридом щелочного металла и дибораном в протонных растворителях. Ход реакции $MBH_4 + B_2H_6$ зависит в основном от трёх факторов: природы растворителя, температуры процесса и природы катиона в борогидриде металла.

На первых стадиях образуется анион $B_2H_7^-$ [3а, 26-28], который при нагревании переходит необратимо в анион $B_3H_8^-$ [1а, 3а, 3и, 29]

$B_2H_6 + 2A \rightleftarrows 2H_3B{\cdot}A$ (А-молекула растворителя)

$BH_4^- + H_3B{\cdot}A \rightleftarrows B_2H_7^-A$

$B_2H_7^-{\cdot}A + H_3B{\cdot}A \rightleftarrows [(H_3BH)_2BH_2] \rightarrow B_3H_8^- + H_2 + A$ [3к]

С ростом давления диборана равновесие всех трёх реакций сильно смещается вправо

$NaBH_4 + B_2H_6 \rightleftarrows NaB_3H_8 + H_2$

Синтез аниона $B_3H_8^-$ осуществляется уже при 25-60^{0}C, если использовать давление B_2H_6 в 2-4 атм [3и, 11, 12]. Механизм дальнейшего превращения борного остова B_3 в полиэдр B_{12} является многостадийным [12]. Установлено, что промежуточными продуктами в этом превращении являются B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, $B_{10}H_{13}^-$, $B_{11}H_{14}^-$ [10, 17, 18]. Анион $B_{11}H_{14}^-$ является последним промежуточным этапом при синтезе $B_{12}H_{12}^{2-}$ [74, 75]

$$B_{11}H_{14}^- + BH_3 \xrightarrow{160^0C} B_{12}H_{12}^{2-}$$

Выход аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в реакциях BH_x – поликонденсации зависит от природы растворителя. Важную роль при этом играет стабильность образующихся сольватов промежуточных продуктов. Так, в диметоксиэтане выход $B_{11}H_{14}^-$ сравним с выходом $B_{12}H_{12}^{2-}$, а в диоксане единственным продуктом является устойчивый сольват $NaB_{11}H_{14}{\cdot}2{,}5\ C_4H_8O_2$. Что касается влияния температуры, то об этом факторе указывалось выше. Взаимодействие $NaBH_4$ и диборана B_2H_6 диметоксиэтане при 60^{0}C даёт 90% выход $Na_2B_{12}H_{12}$, при 100^{0}C он составляет 30%, и при 120^{0}C – 28% [3а].

И, наконец, влияние природы катиона в процесс реакции борогидридов щелочных металлов с дибораном:

$KBH_4 + B_2H_6$ —*диглим*→ реакция не проходит [30]

$KBH_4 + B_2H_6$ —*диметоксиэтан*, 100^{0}C→ KB_3H_8 [28]

$LiBH_4 + B_2H_6$ —*диметоксиэтан*, 100^{0}C→ $LiB_3H_8 + Li_2B_{12}H_{12}$ [28]

$LiBH_4 + B_2H_6$ —*диэтиловый эфир*, 100^{0}C→ LiB_3H_8 [12]

Авторы [1а] полагают, что любой неикосаэдрический полиэдрический бороводородный анион в соответствующих условиях способен вступать в реакцию BH_x-конденсации с BH_4^- или BH_3 с образованием стабильного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, причём образование полиэдров с числом атомов бора меньше 12 в качестве промежуточных продуктов маловероятно. Экспериментально

это подтверждено на примере $B_{10}H_{10}^{2-}$: скорость перехода $B_{10}H_{10}^{2-}$ в $B_{12}H_{12}^{2-}$ ниже, чем скорость образования $B_{12}H_{12}^{2-}$ из диборана [12]. Что касается образования полиэдра из B_3H_x фрагментов, то установлено [1а], что полиэдры $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$ не могут быть конструированы только за счёт B_3H_3-фрагментов. В этом случае можно допустить, что одновременно конденсируются и B_3H_x- и BH_x- фрагменты.

Следующим типом реакций BH_x-конденсации являются синтезы с участием оснований Льюиса, т. е. с комплексом $L{\cdot}BH_3$. Направление реакций BH_x-конденсации этого типа зависит от степени основности донорного атома основания Льюиса и стерических факторов. Так в реакции B_2H_6 с $L{\cdot}BH_3$ [7, 11, 12] использование оснований Льюиса примерно одинакового размера приводит к тому, что содержание замещённых додекаборатов $LB_{12}H_{11}^-$ и $L_2B_{12}H_{10}$ увеличивается с понижением степени основности атома донора лиганда. Если в качестве основания Льюиса использовать $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3P$, $(CH_3)_3As$, $(CH_3)_3S$, то в реакциях BH_x-конденсации

$$LB_3H_8 \xrightarrow{2\,BH_3} [B_3H_9]{\cdot}L \qquad [3и]$$

$$L[B_3H_9] \xrightarrow{-HL-} B_3H_8^- \rightarrow \text{продукты (а)}$$

$$L[B_3H_9] \xrightarrow{-H_2} L{\cdot}B_3H_7 \rightarrow \text{продукты (б)}$$

$[B_3H_9]$ – гипотетический фрагмент, должен обладать свойствами сильной кислоты, и чем выше основность атома донора в основании Люиса (N>P, As>S), тем больше вероятность отщепления протона от B_3H_9 с образованием ониевого иона HL^- (реакция а). Достройка борного остова до икосаэдра идёт дальше преимущественно на основе аниона $B_3H_8^-$ и приводит к $B_{12}H_{12}^{2}$. По мере уменьшения степени основности донорного атома вероятность протекания реакции (б) возрастает и увеличивается концентрация LB_3H_7 в реакционной системе, и, как следствие этого, увеличивается содержание $LB_{12}H_{11}^-$ и $L_2B_{12}H_{10}$ в продуктах реакции.

При более крупных аминах выход незамещённого $B_{12}H_{12}^{2-}$ возрастает. Так, с циклогексилдиметиламином он составляет 74% и лишь 4% для $LB_{12}H_{11}^-$, а с $(CH_3)_3N$ и $n\text{-}C_4H_9)_3N$ образуется исключительно $B_{12}H_{12}^{2-}$ [12].

Полиэдрический анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно получить не только по реакции диборана B_2H_6 и комплекса основания Льюиса с дибораном. Так, реакция между $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ с MBH_4 или MH (M – щелочной металл) в интервале 90-200^{0}C приводит к $M_2B_{12}H_{12}$ [8].

Очень важной проблемой в процессах BH_x-конденсации является температурный фактор и природа катиона [3и, 32], как видно из следующих примеров:

$$KB_3H_8 \xrightarrow{185^0-} B_{10}H_{10}^{2-}\ (23\%) + B_{12}H_{12}^{2-}\ (30\%) + B_{11}H_{14}^-\ (6\%)$$

$$KB_3H_8 \xrightarrow{230^0} B_{10}H_{10}^{2-}\ (0{,}4\%) + B_{12}H_{12}^{2-}\ (5\%) + B_9H_9^{2-}\ (8\%)$$

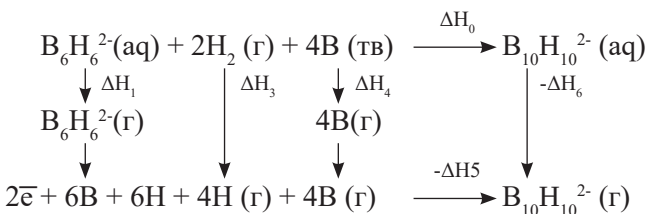
$$RbB_3H_8 \xrightarrow{185^0-} B_{10}H_{10}^{2-}\ (23\%) + B_{12}H_{12}^{2-}\ (30\%) + B_{11}H_{14}^-\ (6\%)$$

$$RbB_3H_8 \xrightarrow{230^0} B_{10}H_{10}^{2-}\ (5\%) + B_{12}H_{12}^{2-}\ (30\%) + B_9H_9^{2-}\ (19\%)$$

$$CsB_3H_8 \xrightarrow{185^0-} B_{10}H_{10}^{2-}\ (>23\%) + B_{11}H_{14}^-\ (61\%)$$

$$CsB_3H_8 \xrightarrow{230^0} B_{10}H_{10}^{2-}\ (17\%) + B_{12}H_{12}^{2-}\ (3\%) + B_9H_9^{2-}\ (21\%)$$

В [3и, 32] показано, что при твердофазном пиролизе MB_3H_8 (M=K-Cs) до 300^{0}C изменение давления в реакционной системе от 0,2 до 30 атм практически не влияет на выход $B_9H_9^-$. Также установлено, что для синтеза низших полиэдров (n=6-9 в ряду $B_nH_n^{2-}$) необходимо применять более высокие температуры по сравнению с синтезом полиэдров с n=10-12. Это основано на термодинамических исследованиях клозо-бороводородов. В [32] экспериментально определена энтальпия образования аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ и на основе её рассчитаны изобарно-изотермические потенциалы образования анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. В работе [33] квантовохимическими методами рассчитаны энтальпии образования полиэдрических бороводородных анионов в состоянии идеального газа и это, по существу, единственная работа по термодинамике этих соединений. Другие расчётные данные, полученные в [33] по энергиям ВЗО и НВО, весьма отличаются от величин, полученных в работах [34-38], а результаты последних существенно разнятся между собой [39]. Сравнить результаты, полученные в [33] с экспериментальными данными в [32], невозможно, поскольку они касаются разных состояний рассматриваемого соединения. Авторы [40] приводят метод оценки энтальпий атомизации полиэдрических бороводородных анионов, основанный на приписывании каждому ребру определённой «энергии». Однако, как показывает простой арифметический расчёт, при переходе от одного полиэдра к другому число рёбер растёт непропорционально быстро по сравнению с увеличением числа остовных электронов. Так, в [7] для расчёта $\Delta H_{обр.}$ аниона $B_6H_6^{2-}$(aq) использовалась термодинамическая схема, связывающая $B_6H_6^{2-}$(aq) и $B_{10}H_{10}^{2-}$ (aq) для которого $\Delta H_{обр.}$ известна:



По закону Гесса можно получить выражение для $\Delta H_{обр.}$ реакции образования $B_{10}H_{10}^{2-}$ (aq) из $B_6H_6^{2-}$(aq).

$\Delta H_0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6$

Величины ΔH_3 (энтальпия диссоциации H_2) = 104,2 ± 0,1 ккал/моль при 298 К [7], ΔH_4 (энтальпия сублимации бора) = 135,2 ± 0,01 ккал/моль [42] определены экспериментально. Неизвестны энтальпии гидратации ΔH_1 и ΔH_6 и энтальпии атомизации ΔH_2 и ΔH_5. Поскольку энтальпии сольватации крупных ионов весьма малы [43], то в первом приближении принято $\Delta H_1 - \Delta H_6 = 0$. Что касается энтальпий атомизации ΔH_2 и ΔH_5, то важна их разность $\Delta H_2 - \Delta H_5$, которая в соответствии с методом расчёта в [32, 44, 45] основана на сравнении энергий связей в анионах $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ для определения величины энергетических затрат при переходе от набора связей в $B_6H_6^{2-}$ к $B_{10}H_{10}^{2-}$. Уравнение баланса [46] для полиэдрических анионов даёт число 2-х и 3-центровых связей так, что при переходе от $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ в рамках метода аддитивных связей разность $\Delta H_2 - \Delta H_5$ = -763,8±0,3 ккал/моль, что позволяет определить ΔH_0 и, следовательно, энтальпию образо-

вания $B_6H_6^{2-}$. Известны и другие методы расчёта разности ΔH_2 - ΔH_5 [34, 38, 40], однако конечные результаты очень близки. В [7] приведены также методы расчёта стандартных энтальпий и изобарно-изотермических потенциалов гидратированных анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Для аниона $B_6H_6^{2-}$ (aq) $\Delta G_{обр.}$ = 69 ± 7 ккал/моль при 298 К и для $B_{12}H_{12}^{2-}$(aq) $\Delta G_{обр.}$ = 66 ± 7 ккал/моль при 298 К. На рис. 1.1 представлена температурная зависимость $\Delta G_{обр.}$ атомов $B_6H_6^{2-}$ (aq) и $B_{12}H_{12}^{2-}$(aq).

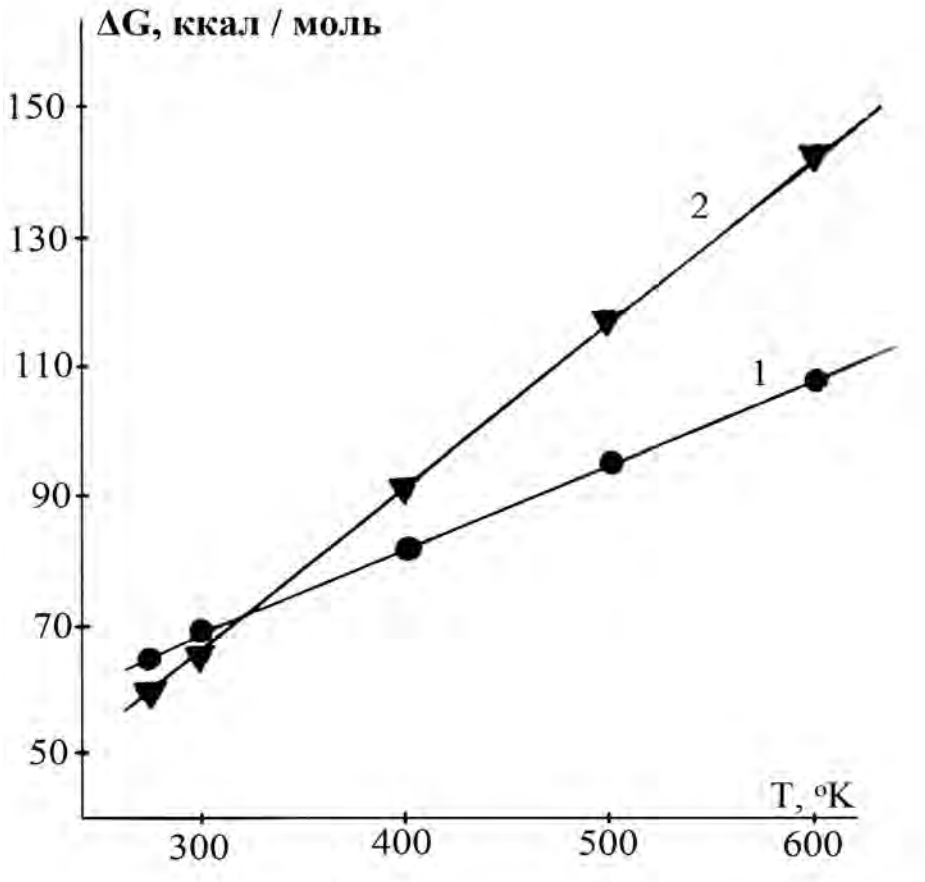


Рис. 1.1. Температурная зависимость $\Delta G°_{обр.}$
для полиэдрических анионов: 1-$[B_6H_6]^{2-}$, 2-$[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Как видно, при малых температурах $\Delta G_{обр.}$ $B_6H_6^{2-}$ > $\Delta G_{обр.}$ $B_{12}H_{12}^{2-}$ и последний анион более стабилен. При переходе к более высоким температурам образование низшего полиэдрического аниона $B_6H_6^{2-}$ из «элементарных» борсодержащих частиц по схеме BH_x-конденсации становится более предпочтительным. Конечно, для практической реализации выявленной тенденции важны не абсолютные значения температур, при которых $\Delta G_{обр.}$ одного аниона становится меньше, чем у другого, а общая закономерность их изменения с температурой. Большее увеличение $\Delta G_{обр.}$ высшего полиэдра

с ростом температуры связано с тем, что в величине $\Delta G_{обр.}$ доля энтропийного фактора возрастает быстрее. Это указывает на то, что в режиме повышенных температур может реализоваться возможность образования более простых по геометрии продуктов, а именно – низших представителей ряда $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). При этом надо учитывать возможность перехода уже образовавшегося низшего полиэдра в высший [3а, 3и, 12].

К реакциям BHx-конденсации относятся и процессы пиролиза солей с BH_4^- и $B_3H_8^-$-анионами. В процессах образования полиэдров в этих случаях участвуют BH_x- и B_3H_x-фрагменты, соответственно. Пиролиз осуществляют либо в растворителях, либо в твёрдом состоянии. Характер продуктов в значительной степени зависит от температуры, природы катиона и растворителя, причём существенной особенностью этих процессов является их высокая селективность по отношению к образованию солей анионов $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Пиролиз твёрдых солей MB_3H_8 (М-щелочной металл) до 250-300^{0}C с вакуумированием системы приводит к смеси солей с анионами BH_4^-, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$, причём в этих условиях преимущественно образуются соли с анионом $B_9H_9^{2-}$ [10], а выходы $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ низки. Например, в случае пиролиза CsB_3H_8 получаются $Cs_2B_9H_9$ (выход 20%), $Cs_2B_{10}H_{10}$ (1,7%) и $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsBH_4$ (0,3%). В случае пиролиза RbB_3H_8 и KB_3H_8 выходы соответствующих солей $Rb_2B_9H_9$ и $K_2B_9H_9$ равны, соответственно, 27 и 8%. В этих условиях пиролиза природа катиона качественно не влияет на исход реакции. Однако при длительном (10-16 часов) выдерживании солей MB_3H_8 при 185^{0}C и атмосферном давлении картина иная [3и, 6]. Пиролиз твёрдого CsB_3H_8 даёт $CsBH_4$, $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_{11}H_{14}$ с выходом 60%, пиролиз твёрдого KB_3H_8 приводит к KBH_4, $K_2B_{10}H_{10}$ (выход 23%), $K_2B_{11}H_{14}$ (6-7%), $K_2B_{12}H_{12}$ (27%).

Наиболее чётко влияние катиона проявляется в процессах длительного пиролиза тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей BH_4^- и $B_3H_8^-$ [6]. Процессы пиролиза можно представить следующими уравнениями:

$$10(C_2H_5)_4NBH_4 \xrightarrow{185^0C} \underset{\text{выход 90\%}}{[(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}} + 8[(C_2H_5)_3N + 11H_2 + 8C_2H_6$$

$$(CH_3)_4NBH_4 \xrightarrow{185^0C} (CH_3)_3NBH_3 + CH_4$$

$$10(C_2H_5)_4NB_3H_8 \xrightarrow{185^0C} 3\underset{\text{выход 80\%}}{[(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}} + 4(C_2H_5)_3N + 23H_2 + 4C_2H_6$$

$$9(CH_3)_4NB_3H_8 \xrightarrow{185^0C} [(CH_3)_4N]_2B_{10}H_{10} + \underset{\text{выход примерно одинаков}}{[(CH_3)_4N]_2B_{12}H_{12}} + 5(CH_3)_3NBH_3 + 15H_2 + 5CH_4$$

Борогидриды щелочных металлов в отличие от триборогидридов не претерпевают никаких изменений при 185-200^{0}C. Последние же при этих температурах образуют полиэдрические структуры. Пиролиз диоксанового комплекса $NaB_3H_8\cdot 3C_4H_8O_2$ [3и, 12] в интервале 100-200^{0}C приводит к смеси $Na_3B_{12}H_{12}$ и $NaBH_4$. Использование в реакциях превращения NaB_3H_8 раство-

рителя несколько меняет состав продуктов реакции. Так, пиролиз NaB_3H_8 в диглиме при 100^0C в течение 16 часов приводит к $Na_2B_{12}H_{12}$ с выходом 65% и небольшому количеству $Na_2B_{10}H_{10}$ (~3%) [14]. В [9], по существу этот процесс изменили: диборан пропустили через диглимовый раствор $NaBH_4$ при 100^0C и полученный раствор нагревали при 162^0C в течение 16 часов. В результате получили с 5-10% выходом анион $B_6H_6^{2-}$. При пиролизе твёрдых триборогидридов щелочных металлов, как и в случае их растворов, более жёсткий температурный режим приводит к образованию более простых по геометрии и менее выгодных в термодинамическом смысле борогидридных анионов, чем те, которые получаются в мягких температурных условиях. Этот вывод согласуется с данными по синтезу карборанов. Низшие карбораны образуются в энергетически более жёстких условиях [14]. В синтезе $B_6H_6^{2-}$ [9] важную роль играет скорость выведения образующегося $B_6H_6^{2-}$ из сферы реакции, что исключает возможность достройки его остова B_3H_x-фрагментами икосаэдра.

Что касается борогидридов щелочных металлов, то в литературе [16] бытует мнение, что при нагревании в твердофазном состоянии они просто разлагаются на составные части:

$$2\ KBH_4 \xrightarrow{500\text{-}700^0C} 2K + H_2 + B_2H_6$$

Этот взгляд на процесс разложения недостаточно обоснован; нет экспериментальных доказательств выделений металлического калия и ни в одном из исследований не проводили анализа на содержание в них полиэдрических бороводородных частиц. Наши исследования пиролиза KBH_4 при 710-720^0C в азотной атмосфере показали образование $K_2B_{12}H_{12}$, причём выход целевого продукта может достигать 47% [3а].

1.2 Формирование полиэдрических анионов из соединений с *нидо*-структурой

При взаимодействии борогидрида натрия $NaBH_4$ с декабораном $B_{10}H_{14}$, имеющим *нидо*-структуру, протекает 3-стадийная реакция, приводящая к икосаэдрическому аниону $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$$BH_4^- + B_{10}H_{14} + R_2O \xrightarrow{20^0C} B_{10}H_{13}^- + H_2 + R_2O{\cdot}BH_3 \qquad [17]$$

$$B_{10}H_{13}^- + R_2O{\cdot}BH_3 \xrightarrow{80\text{-}90^0C} B_{11}H_{14}^- + H_2 + R_2O \qquad [18]$$

$$B_{11}H_{14}^- + BH_4^- \xrightarrow{100^0C} B_{12}H_{12}^{2-} + 3H_2 \qquad [13],$$

где R_2O эфир.

Взаимодействие триэтиламинборана $(C_2H_5)_3NBH_3$ с декабораном $B_{10}H_{14}$ протекает аналогично его реакции с дибораном и приводит к $B_{12}H_{12}^{2-}$ с большим выходом (80%) [3и, 19].

$$(C_2H_5)_3NB_3H_8 + B_{10}H_{14} \xrightarrow[\text{инертный растворитель}]{190^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12}$$

При замене амина $(C_2H_5)_3N$ на более слабое основание Льюиса – диметилсульфид $(CH_3)_2S$ его взаимодействие с декабораном даёт одно- и двузамещённые производные аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$$(CH_3)_2S{\cdot}B_3H_8 \xrightarrow[1,5ч]{100\text{-}110^0C} H_2B[S(CH_3)_2]_2B_{12}H_{11}S(CH_3)_2 \ (32\%), \ B_{12}H_{10}[S(CH_3)_2]_2 \ (39\%),$$

$$(CH_3)_3S_2B_{12}H_{11}S(CH_3)_2 \qquad (1\%)$$

Взаимодействие декаборана с диметилсульфидом ведёт к образованию дизамещённого декаборана:

$$B_{10}H_{14} + 2(CH_3)_2S \rightarrow B_{10}H_{12}[(CH_3)_2S]_2 + H_2$$

При действии на полученную соль основания более сильного, чем $[(CH_3)_2S$, происходит перегруппировка атомов бора в остове декаборана в полиэдрическую структуру аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$

$$B_{10}H_{14}[S(CH_3)_2]_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2B_{10}H_{10} + 2(CH_3)_2S$$

Механизм перехода структур по типу *«нидо → клозо»* установлен в [13]. Учитывая результаты работы по изучению механизма образования замещённых декаборана [20], схему взаимодействия декаборана и основания Льюиса (L) можно представить следующим образом:

$$B_{10}H_{14} + L \underset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} B_{10}H_{14}L \xrightarrow[\text{медленно}]{} B_{10}H_{12}L + H_2$$

$$B_{10}H_{12}L + L \xrightarrow{k_1} B_{10}H_{12}L_2$$

$$B_{10}H_{12}L + L \xrightarrow{k_2} B_{10}H_{11}^- + LH^+ + L$$

$$B_{10}H_{11}^- \xrightarrow{+L} B_{10}H_{10}^{2-} + HL^+$$

При слабом основании L ($k_1 >> k_2$) продукт реакции – замещённый декаборан, а в случае сильного основания Льюиса ($k_2 >> k_1$) происходит перегруппировка *«нидо-клозо»*:

$$B_{10}H_{14} + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10} + H_2 \qquad [21]$$

Пентаборан-9, также обладающий *нидо*-структурой борного остова, при взаимодействии с борогидридами калия и натрия в интервале температур 40-100^{0}C образует соли с анионами $B_3H_8^-$, $B_{11}H_{14}^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ [12, 22]. Вместо борогидридов щелочных металлов можно использовать триэтиламинборан:

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + 2B_5H_9 \xrightarrow[10ч]{125^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 10H_2$$
выход 90%

Анион $B_{11}H_{14}^-$ имеет структуру, близкую к икосаэдру [23] и поэтому является последним промежуточным звеном в синтезе аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и сравнительно легко достраивается до икосаэдра [12, 74, 75, 18, 3б, 3д].

$$CH_3NB_{11}H_{14} + (C_2H_5)_3NBH_3 \xrightarrow[1ч]{130\text{-}150^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12}$$
выход 58%

$$NaB_{11}H_{14} + 2NaBH_4 \xrightarrow[диглим]{2ч} Na_2B_{12}H_{12}$$
выход 30%

Пиролиз солей с анионами $B_{10}H_{12}^{2-}$, и $B_{10}H_{14}^{2-}$ приводит к смеси солей с анионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ (основной продукт) и $B_9H_9^{2-}$ (выход 8-9%) [24].

Пиролиз $CsB_{11}H_{14}$ даёт смесь солей с высшими полиэдрическими анионами [10, 74, 75, 3д]

$$CsB_{11}H_{14} \rightarrow Cs_2B_{10}H_{10} + Cs_2B_{12}H_{12}$$

Выход солей с полиэдрическими анионами составил около 36% исходного бора.

Пиролиз солей с анионом $B_{11}H_{13}^-$ с *нидо*-структурой приводит к полиэдрическому аниону $B_{11}H_{11}^{2-}$ [10, 3б, 75]:

$$CsB_{11}H_{13} \xrightarrow[вакуум]{250^0C} Cs_2B_{11}H_{11} + H_2$$

В свою очередь соли с анионом $B_{11}H_{13}^-$ были синтезированы по реакции.

$$MBH_4 + B_{10}H_{14} \xrightarrow[H_2O]{25^0C} MB_{11}H_{13} + H_3BOR_2 + H_2, \text{ где}$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$B_2H_6 + R_2O$$

где M – щелочной металл, а R_2O – эфир [18, 3б, 74,75]

1.3 Взаимопревращения полиэдрических анионов

Окисление полиэдрических бороводородных анионов, в ходе которого происходит уменьшение числа атомов бора в остове, является в настоящее время единственным способом синтеза анионов $B_8H_8^{2-}$, $B_8H_8^{-}$ и $B_7H_7^{2-}$ [25]:

$$B_9H_9^{2-} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{25^0C} \underset{50\%}{B_8H_8^{2-}} + \underset{\textit{в небольших количествах}}{B_{10}H_{10}^{2-} + B_6H_6^{2-} + B_7H_7^{2-} + B_3H_8^{-}}$$

В растворе с $B_8H_8^{2-}$ существует равновесие между диамагнитным анионом $B_8H_8^{2-}$ и парамагнитным ион-радикалом $B_8H_8^{\bullet -}$

$B_8H_8^{2-} \rightleftarrows B_8H_8^{\cdot -} + e$,

Равновесие сильно сдвинуто влево, однако при длительном окислении ион-радикал переходит полностью в $B_8H_8^{2-}$. Более того, последующее окисление $B_8H_8^{2-}$ воздухом приводит к реакциям с образованием полиэдрических анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$ с низким выходом.

К взаимопревращениям полиэдрических анионов относятся реакции достройки аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в икосаэдрический $B_{12}H_{12}^{2-}$ [12]:

$$(NH_4)_2B_{10}H_{10} + 2(C_2H_5)_3NBH_3 \xrightarrow{190^0C} \underset{\text{выход 27\%}}{[(C_2H_5)_3N]_2B_{12}H_{12}] + 2NH_3 + 3H_2}$$

Пиролиз $Cs_2B_{11}H_{11}$ в отличие от соли $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_{12}H_{12}$ при 600^0C за 1 час приводит к эквамолярной смеси $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_{12}H_{12}$ [10]:

$2Cs_2B_{11}H_{11} \rightarrow Cs_2B_{10}H_{10} + Cs_2B_{12}H_{12}$

Изложенные выше процессы формирования полиэдрических бороводородных структур $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), по существу, содержат синтетические методы их получения.

Конечно, они объединяют синтетические методы синтеза всех представителей ряда $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), но они не охватывают всех известных в настоящее время методов их получения, Поэтому ниже будут приведены известные из литературы методы синтеза каждого из анионов $B_nH_n^{2-}$ с от n=6 до n=12 по мере увеличения числа атомов бора в кластере..

$B_6H_6^{2-}$

Наименьший в ряду $B_nH_n^{2-}$ полиэдрический анион $B_6H_6^{2-}$ был впервые синтезирован в 1964 году, через 10 лет после его предсказания [9, 46]. Он был синтезирован в качестве одного из продуктов при реакции между борогидридом натрия $NaBH_4$ и дибораном B_2H_6 в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглим) при 162^0C в соответствии с общей схемой

$NaBH_4 + B_2H_6 \rightarrow Na_2B_{10}H_{10} + Na_2B_{12}H_{12} + Na_2B_6H_6 + NaB_{11}H_4 + H_2$.

Реакция протекает в две стадии: на первой образуется NaB_3H_8 (при нагревании до 100^0C), который при дальнейшем повышении температуры образует анион $B_6H_6^{2-}$, осаждаемый в виде тетраметиламмониевой соли $[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$ с выходом по аниону в 5-10%.

Можно, конечно, вместо диборана в качестве исходного соединения взять эфират трехфтористого бора (для получения диборана), который сразу же пропускать через диглимовый раствор борогидрида натрия:

$$3NaBH_4 + 4BF_2{\cdot}O(C_2H_5)_2 \xrightarrow[диглим]{20^0C} 2B_2H_6\uparrow + NaBF_4 + 4(C_2H_5)_2O$$

Реакция между $NaBH_4$ и дибораном B_2H_6 в качестве промежуточного продукта приводит к октагидротриборатному аниону NaB_3H_8 [3и]:

$$NaBH_4 + B_2H_6 \xrightarrow[диглим]{100^0C} NaB_3H_8 + H_2$$

Второй стадией является B_3H_x-конденсация аниона $B_3H_8^-$ при 162^0C в диглиме:

$$NaB_3H_8 \rightarrow \begin{cases} Na_2B_6H_6 + H_2 \\ Na_2B_{10}H_{10} + H_2 + NaBH_4 \\ Na_2B_{12}H_{12} + H_2 + NaBH_4 \end{cases}$$

Отношение полиэдрических анионов в смеси составляет $B_6H_6^{2-}$: $B_{10}H_{10}^{2-}$: $B_{12}H_{12}^{2-}$ = 2:1:15, причём максимальный выход $B_6H_6^{2-}$ равен 5-10%, Если синтез проводить без потери $B_6H_6^{2-}$, то выход можно повысить до 25% [57]. Сложность синтеза с использованием диборана; малые выходы и длительность процесса объясняют большой временный интервал между предсказанием существования $B_6H_6^{2-}$ и его реализацией в отличие от анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. До работ [3а, 48-54, 55, 56] удобных методов синтеза аниона $B_6H_6^{2-}$ практически не было, если не считать ссылку 17 в статье [10].

Второй путь получения аниона $B_6H_6^{2-}$, выгодно отличается от вышеизложенного тем, что он не требует использования газообразного, токсичного легковоспламенимого диборана и основан на реакциях [3и, 48]

$$NaBH_4 + I_2 \xrightarrow[диглим]{100^0C} NaB_3H_8 + 2NaI_2 + 3H_2$$

$$2NaB_3H_8 \xrightarrow[диглим]{162^0C} Na_2B_6H_6 + 5H_2$$

Процесс проводится без выделения интермедиата NaB_3H_8. Выход $Na_2B_6H_6$ по бору составил 7,2%. Кроме тетраметиламмониевой и цезиевой солей анион $B_6H_6^{2-}$ был выделен в форме $[n\text{-}Bu_4N]_2B_6H_6$, $[(C_6H_5)_4P]_2B_6H_6$, $[Ni(bipy)_3]B_6H_6$, $[Ni(phen)_3]B_6H_6$, $[(C_6H_5)_4As]_2B_6H_6$, $Li_2B_6H_6{\cdot}7H_2O$, $Na_2B_6H_6{\cdot}2H_2O$, $Na_2B_6H_6{\cdot}5H_2O$, $K_2B_6H_6$, $Rb_2B_6H_6$ [48, 51, 62, 63].

$B_7H_7^{2-}$

Анион $B_7H_7^{2-}$ относится к наименее изученному классу полиэдрических бороводородных анионов в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). В первую очередь это объясняется его чрезвычайной нестабильностью в водных растворах. Он был синтезирован в 1967 году при превращениях гидратированной натриевой соли $Na_2B_9H_9{\cdot}xH_2O$ в растворе тетрагидрофурана или диметоксиэтана [25]

$$B_9H_9^{2-} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{25^0C} B_8H_8^{2-} + B_3H_8^{-} + B_6H_6^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-} + B_7H_7^{2-}$$

Основным продуктом этой реакции является полиэдрический анион $B_8H_8^{2-}$. В свою очередь окисление $B_8H_8^{2-}$ в условиях окисления аниона $B_9H_9^{2-}$ также приводит к аниону $B_7H_7^{2-}$

$$B_8H_8^{2-} \rightarrow B_7H_7^{2-}$$

Оба эти пути были использованы для выделения небольших количеств аниона $B_7H_7^{2-}$ в виде $Cs_2B_7H_7$ (осаждение CsOH) в первом случае и в виде $[Zn(NH_3)_{2,8}(H_2O)_{1,2}]B_7H_7$ (осаждением аммиачным раствором $ZnCl_2$) – во втором. Для интенсификации процесса окисления через раствор пропускали поток воздуха.

$B_8H_8^{2-}$

Как и полиэдрический анион $B_7H_7^{2-}$ анион $B_8H_8^{2-}$ был синтезирован по вышеприведенной реакции превращения аниона $B_9H_9^{2-}$ в растворе тетрагидрофурана или диметоксиэтана при выдерживании на воздухе в течение длительного времени [25], причём его выходы в этой реакции составляют около 50% по исходному количеству бора. Что касается борного полиэдра B_8, то он был синтезирован раньше в форме нейтрального B_8Cl_8 [59-61]. Гидролитическая стабильность аниона $B_8H_8^{2-}$ сравнима с таковой для анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$, и поэтому он сравнительно легко выделяется из водных растворов.

При окислении аниона $B_9H_9^{2-}$ наряду с $B_8H_8^{2-}$ образуется ион-радикал $B_8H_8^{\cdot-}$, придающий раствору красный цвет.

Равновесие между парамагнитным $B_8H_8^{\cdot-}$ и бесцветным диамагнитным $B_8H_8^{2-}$

$$B_8H_8^{\cdot-} + e^- \rightleftarrows B_8H_8^{2-}$$

сильно сдвинуто вправо. Соли с $B_8H_8^{\cdot-}$ можно выделить только в смеси с солями $B_8H_8^{2-}$.

Таким образом, процесс образования аниона $B_8H_8^{2-}$ из $B_9H_9^{2-}$ можно представить:

$$B_9H_9^{2-} + O_2 + H_2O \rightarrow B_8H_8^{2-} + B(OH)_3$$

Анион $B_8H_8^{2-}$ выделен в виде солей $Cs_2B_8H_8$, $Na_2B_8H_8 \cdot xH_2O$, $Rb_2B_8H_8$, $[Cd(NH_3)_4]B_8H_8 \cdot 0{,}5H_2O$, $[(C_6H_5)_3PCH_3]B_8H_8$. Все они выделяются из водных растворов.

$B_9H_9^{2-}$

Полиэдрический анион $B_9H_9^{2-}$ впервые был синтезирован в 1966 г. пиролизом октагидротриборатов щелочных металлов [10]

$$CsB_3H_8 \xrightarrow[\textit{диглим}]{\sim 230^0C} Cs_2B_9H_9 + Cs_2B_{10}H_{10} + Cs_2B_{12}H_{12} + CsBH_4 + H_2$$

Твёрдый пиролизат обрабатывается кипящей водой, и горячая суспензия фильтруется. Нерастворимый материал дважды перекристаллизовывается

из воды. В результате образуется блестящие слегка желтоватые кристаллы $Cs_2B_9H_9$. Аналогично получают $Rb_2B_9H_9$ и $K_2B_9H_9$. Из водного раствора $Na_2B_9H_9$, полученного ионнообменным способом из $Cs_2B_9H_9$ осаждением $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ и $[(CH_3)_3S]I$, были выделены $[Zn(NH_3)_4]B_9H_9$ и $[(CH_3)_3S]_2B_9H_9$.

В реакции пиролиза $B_3H_8^-$ выход $B_9H_9^{2-}$ выше, чем $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Максимальная величина выхода аниона $B_9H_9^{2-}$ из $B_3H_8^-$ для рубидиевой соли составляет 18-29%, а для цезиевой – 20-21%. В процессе растворения пиролизата в воде образуются также двойные соли $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsBH_4$ и $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsCl$ [3a, 31, 82a, 98, 104, 105].

Были также синтезированы $Li_2B_9H_9\cdot 9H_2O$, $Na_2B_9H_9\cdot 7H_2O$, $[(CH_3)_4N]_2B_9H_9$, $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2B_9H_9$, $[(C_6H_5)_4P]_2B_9H_9$.

В [24] предложено ещё два метода синтеза аниона $B_9H_9^{2-}$: твердофазный пиролиз солей с анионом $B_{10}H_{12}^{2-}$ при температуре 230-240^{0}C:

$$B_{10}H_{12}^{2-} \rightarrow B_9H_9^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-},$$

а также твердофазный пиролиз солей с анионом $B_{10}H_{14}^{2-}$ при 310^{0}C:

$$B_{10}H_{14}^{2-} \rightarrow B_9H_9^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-}$$

В качестве катионов в этих реакциях использовали рубидий и цезий. Недостатками этих методов является труднодоступность исходных веществ. Поэтому основным направлением синтеза аниона $B_9H_9^{2-}$ является совершенствование методов получения соединений с анионом $B_3H_8^-$ как с точки зрения выбора удобных катионов, так и процессов пиролиза октагидротриборатов [64-69].

$B_{10}H_{10}^{2-}$

Соединения с полиэдрическим анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$, как и с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$, относятся к наиболее стабильным и наиболее изученным в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Впервые полиэдрический анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ был синтезирован в 1959 году [70] по реакции между диацетонитрилдекабораном $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ и триэтиламином $(C_2H_5)_3N$ в кипящем бензоле:

$$B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10} + 2CH_3CN$$

Выход целевого продукта более 90%. В небольших количествах образуется побочный продукт $B_{10}H_{12}[(C_2H_5)_3N)_2$. Производные декаборана $B_{10}H_{12}L_2$ (L - CH_3CN и т. п.) легко получаются по реакции:

$$B_{10}H_{14} + 2CH_3CN \rightarrow B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + H_2$$

Структура $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ топологически эквивалентна $B_{10}H_{14}^{2-}$, т. к. формальное замещение гидридного иона лигандом, несущим свободную электронную пару, приводит к топологически эквивалентной структуре [161, 162]. Это правило для данного случая иллюстрируется уравнением:

$$B_{10}H_{14}^{2-} + 2CH_3CN \rightarrow B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + 2H^-$$

Присоединение ацетонитрила происходит в 6,9-позиции. Синтезировано значительное количество комплексов декаборана $B_{10}H_{12}L_2$, где в роли лигандов L выступают различные нитрилы [163], третичные амины [70, 164], диалкилсульфиды [165-167], диалкилцианамиды и фосфилы [168-172] и др. Способность декаборана $B_{10}H_{14}$ к образованию комплексов $B_{10}H_{12}L_2$ определяется природой лигандов L. Комплексы декаборана $B_{10}H_{12}L_2$ могут быть получены не только реакцией замещения водорода в $B_{10}H_{14}$, но и при обмен-

ных реакциях внутри этого ряда. Большинство комплексов $B_{10}H_{12}L_2$ способны давать соединения с полиэдрическим анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$. Например, взаимодействие диметилсульфидодекабората $B_{10}H_{12}[(CH_3)_2S]_2$ с жидким аммиаком NH_3 [83] также приводит к $B_{10}H_{10}^{2-}$ с высоким выходом (80-85%):

$$B_{10}H_{12}[(CH_3)_2S]_2 + 2NH_3\ (ж) \rightarrow (NH_4)_2B_{10}H_{10} + 2(CH_3)_2S$$

В [173] показано, что реакции $B_{10}H_{12}L_2$ с основаниями Льюиса в условиях синтеза солей $B_{10}H_{10}^{2-}$ имеют первый порядок по отношению к комплексу и нулевой порядок – по отношению к амину:

$$B_{10}H_{12}L_2 \overset{k_1}{\rightleftarrows} B_{10}H_{12}L + L$$

$$B_{10}H_{12}L + R_3N \overset{k_2}{\rightarrow} B_{10}H_{11}^- + R_3NH^+ + L$$

$$B_{10}H_{11}^- + R_3N \overset{быстро}{\rightarrow} B_{10}H_{10}^{2-} + R_3NH^+$$

$$B_{10}H_{12}L + R_3N \overset{k_3}{\rightarrow} B_{10}H_{12}L(R_3N)$$

При высокой концентрации амина определяющей стадией является стадия с $к_1$. Стадии выделения комплексов $B_{10}H_{12}L_2$ можно исключить и проводить реакцию декаборана $B_{10}H_{14}$ с аминами непосредственно:

$$B_{10}H_{14} + 2R_3N \rightarrow B_{10}H_{12}(R_3N)_2 + H_2$$

$$B_{10}H_{12}(R_3N)_2 \overset{T}{\rightarrow} (R_3NH)_2B_{10}H_{12} + H_2$$

При пропускании аммониевых солей с $B_{10}H_{10}^{2-}$ через катионообменную смолу выделяется кислота $(H_3O)_2\ B_{10}H_{10}\cdot nH_2O$ [83, 172, 174, 175], которая по реакции нейтрализации может образовывать различные соли с $B_{10}H_{10}^{2-}$-анионом [83], например,

$$(H_3O)_2\ B_{10}H_{10} + 2CsOH \rightarrow Cs_2B_{10}H_{10} + 4H_2O$$

Вместо гидроксидов можно использовать карбонаты, нитраты и т. п., а также органические катионы типа бипиридиниума $(C_{20}H_{20}N_7)^{2+}$, хинолиниума $(C_{18}H_6N_2)^{2+}$, пиридиниума $C_{10}H_{12}N^{2+}$ и т. п. В качестве исходных соединений для получения аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ используют также соединения с октагидротриборатным анионом $B_3H_8^-$. Так, при пиролизе $[(C_2H_5)_4N]B_3H_8$ с хорошим выходом (около 80%) образуется $[(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}$ [6, 160]:

$$(C_2H_5)_4NB_3H_8 \overset{185^0C}{\rightarrow} [(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}$$

Если эту реакцию проводить в среде высококипящих растворителей (декалин, смесь декан-додекан) в тех же температурных режимах, то выход тетраэтиламмониевой соли с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ понижается до 28-47% [87, 160]. В обоих случаях в качестве побочных продуктов образуются тетраэтиламмониевые соли с анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ и $B_{11}H_{14}^-$. Как и при синтезе $B_{10}H_{10}^{2-}$ через комплекс $B_{10}H_{12}L_2$, состав продуктов пиролиза солей с анионом $B_3H_8^{2-}$ и их количество в значительной степени определяются ха-

рактером катиона. Так, например, при замене катиона $(C_2H_5)_4N^+$ и его метилового аналога $(CH_3)_4N^+$ пиролиз $(CH_3)_4N]B_3H_8$ даёт примерно одинаковое количество декабората $[(CH_3)_4N]_2B_{10}H_{10}$ и додекабората $[(CH_3)_4N]_2B_{12}H_{12}$ [6]. В работах [90, 160] изучено влияние избытка триэтиламина $(C_2H_5)_3N$ на пиролиз $(C_2H_5)_4NB_3H_8$ и установлено, что выход $[(CH_3)_4N]_2B_{10}H_{10}$ не увеличивается, а меняется лишь соотношение между продуктами пиролиза. При замене этиламмониевого катиона на пропиламмониевый твердофазный пиролиз $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]B_3H_8$ при температуре 185^{0}C приводит в основном к одной соли – $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]_2B_{12}H_{12}$, тогда как при пиролизе в растворе образуется декаборат $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]_2B_{10}H_{10}$ с 20% выходом [87]. Примерно аналогичная картина наблюдается при пиролизе тетрабутиламмониевой соли$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]B_3H_8$. Твердофазный пиролиз при 185^{0}C приводит в основном к $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2B_{12}H_{12}$, а в среде органического растворителя образуется примерно одинаковое количество $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2B_{10}H_{10}$ и $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2B_{12}H_{12}$. В работах [6, 10, 96] изучена зависимость продуктов пиролиза октагидротриборатов щелочных металлов MB_3H_8 ($M^+ = K^+ - Cs^+$) от природы катиона и температуры. При 185^{0}C пиролиз KB_3H_8 идёт до $K_2B_{10}H_{10}$ и $K_2B_{12}H_{12}$ примерно в равных количествах. Пиролиз CsB_3H_8 при 185^{0}C в основном приводит к $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_{11}H_{14}$. Если температуру пиролиза MB_3H_8 повысить до 230^{0}C, то в случае KB_3H_8 образуются главным образом $K_2B_{12}H_{12}$ и $K_2B_9H_9$ и отсутствует $K_2B_{10}H_{10}$. При переходе к пиролизу RbB_3H_8 в этих условиях образуется смесь $Rb_2B_{12}H_{12}$, $Rb_2B_{10}H_{10}$ и $Rb_2B_9H_9$. И, наконец, пиролиз CsB_3H_8 при 230^{0}C приводит, так же как и в случае RbB_3H_8, к смеси $Cs_2B_{12}H_{12}$, $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_9H_9$.

Ряд методов синтеза солей с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ основан на использовании тетрагидроборатов. Так, твердофазный пиролиз $[(C_2H_5)_4N]BH_4$ при 185^0 приводит с 94% выходом к $[(C_2H_5)_4]_2B_{10}H_{10}$ с небольшими примесями тетраэтиламмониевых солей с $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ и $B_{11}H_{14}^{2-}$ [6, 90, 96, 160, 176]. Состав и соотношение продуктов твердофазного пиролиза определяются условиями процесса, включая количество исходного материала, скорость нагрева, геометрию реакционного сосуда и т. п. При переходе к пиролизу в высококипящих растворителях процесс протекает более предсказуемо:

$$(C_2H_5)_4NBH_4 \xrightarrow[\textit{декан-додекан}]{185^0C} [(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10} + [(C_2H_5)_4N]_2B_{12}H_{12} + (C_2H_5)_3NBH_3$$

Выход декабората составляет 50% [90, 160].

В работах [153-155] предложены методы синтеза солей с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ на основе взаимодействия тетрагидробората натрия $NaBH_4$ с триалкиламинборанами R_3NBH_3 (R-CH_3, C_2H_5) в додекане при температуре 180^{0}C в присутствии $AlCl_3$:

$$8R_3NBH_3 + 2NaBH_4 \xrightarrow[180^0C,\ AlCl_3]{C_{10}H_{22}} Na_2B_{10}H_{10} + 8R_3N + 11H_2$$

Реакция может проходить и с $LiBH_4$, KBH_4 и R=C_2H_5 или CH_3, а вместо декана можно применять додекан. Синтез проводили в герметичном стальном реакторе. Повышение температур выше 190^{0}C не приводит к увеличению выхода, т. к. при этой температуре вместе с $B_{10}H_{10}^{2-}$ идёт частично обра-

зование $B_{12}H_{12}^{2-}$. При 180^0C выход декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ составляет 30-40%. Более высокий выход $B_{10}H_{10}^{2-}$ (свыше 76%) можно достигнуть при пиролизе смеси тетрагидробората MBH_4 (M^+ - Na^+, K^+) с $(C_2H_5)_4NX$ (X^- - Cl^-, Br^-) при 185^0C [177].

Со времени первого синтеза декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ синтезировано большое количество соединений с этим анионом, содержащих как простые катионы, так и комплексные с разными лигандами. Ниже приведены основные катионы, участвующие в соединениях с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$:

- катионы IA группы (Li- Cs) [83]
- катионы IB группы (Cu(I) и Cu(II), Ag(I) [83]
- катионы IIB группы (Zn, Cd, Hg) [83,199]
- катионы IIIA группы (Tl) [83, 180-190]
- катионы РЗМ группы [82]
- катионы уранила UO_2^{2+} [112-115]
- катионы IVA группы (Pb) [191, 192, 197]
- катионы VIB группы (Cr) [83]
- катионы VIIIB группы (Co, Ni, Fe, Pt, Pd) [82ж, 83, 198, 200-212]

В таблице представлены соединения, содержащие анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ [75г].

В качестве катионов в соединениях с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ также выступают различные аммониевые [6, 82ж, 213-215, 224-219], фосфониевые [216, 219-221], сульфониевые [83], арсониевые 216], гуанидониевые [101, 217, 218] и другие органические и элементоорганические соединения [201, 202, 222-224].

$B_{11}H_{11}^{2-}$

Полиэдрический анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ в виде цезиевой соли $Cs_2B_{11}H_{11}$ был получен в 1966 году при нагревании $Cs_2B_{11}H_{13}$ при 268^0C в вакууме в течение часа [10]

$$2B_{11}H_{13}^{2-} \xrightarrow[вакуум]{268^0C} 2B_{11}H_{11}^{2-} + H_2$$

Из натриевой соли $Na_2B_{11}H_{13}$ он был выделен в тех же условиях в виде $Na_2B_{11}H_{11}$ [73]. Пиролизат растворяли в горячей воде, фильтровали, и при охлаждении из раствора осждался $Cs_2B_{11}H_{11}$, а из фильтрата выделяли $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ из раствора выделяли также в виде тетраметиламмониевой соли $[(CH_3)_4N]_2B_{11}H_{11}$. Ионнообменным путем из $Cs_2B_{11}H_{11}$ была получена натриевая соль $Na_2B_{11}H_{11}$. Методом осаждения из раствора с $B_{11}H_{11}^{2-}$ были синтезированы: $[Zn(NH_3)_4]B_{11}H_{11}$, $[Cd(NH_3)_{5,5}(H_2O)_{0,5}]B_{11}H_{11}$, $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2B_{11}H_{11}$, $[(C_6H_5)_4As_3]_2B_{11}H_{11}$, $[(CH_3)_3S]_2B_{11}H_{11}$, и $[Cs(CH_3)_4N]B_{11}H_{11}$. Что касается исходного полиэдра $B_{11}H_{13}^{2-}$, то он был синтезирован в результате последовательной цепочки

$$NaBH_4 + B_{10}H_{14} \xrightarrow[R_2O]{25^0C} NaB_{10}H_{13} + H_3BOR_2 + H_2$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$B_2H_6 + R_2O$$

$$NaB_{10}H_{13} + R_2O{\cdot}BH_3 \xrightarrow{90^0C} NaB_{11}H_{14} + R_2O + H_2 \quad [18]$$

Соль $NaB_{11}H_{14}$ может быть получена также из $NaB_{10}H_{13}$ и B_2H_6 в эфирном растворе при 45^0C. В [23] показано, что в водном растворе существует равновесие:

$$B_{11}H_{14}^- \rightleftarrows B_{11}H_{13}^{2-} + H^+$$

Из высокоосновных растворов могут быть выделены умеренно водорастворимые соли с анионом $B_{11}H_{13}^{2-}$ либо процессом депротонирования [71], либо действием гидрида натрия NaH в тетрагидрофуране [72, 73]

$$B_{11}H_{14}^- + H^- \rightarrow B_{11}H_{13}^{2-} + H_2$$

Известны и другие способы получения $B_{11}H_{11}^{2-}$, когда в качестве исходных веществ используются другие, а не $B_{11}H_{13}^{2-}$ анионы:

$$[Li(THP)_3]_3B_{11}H_{12} \xrightarrow[THP]{80^0C} [Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11} + LiH,$$

где THP – тетрагидропиран-шестичленный гетероцикл с одним атомом кислорода [74].

Хорошим методом получения аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ является двойное депротонирование $[B_{11}H_{13}S(CH_3)_2]$ основаниями $KBH(C_2H_5)_3$ или BuLi в THP [75]:

$$B_{11}H_{13}[S(CH_3)_2] + 2KHB(C_2H_5)_3 \rightarrow K_2B_{11}H_{11} + (CH_3)_2S + 2(C_2H_5)_3B + 2H_2$$

$$B_{11}H_{13}[S(CH_3)_2] + 2LiBu + 6THP \rightarrow [Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11} + S(CH_3)_2 + 2C_4H_{10}$$

Если соединение $B_{11}H_{13}S(CH_3)$ обработать в тетрагидрофурановом растворе $K[HB(C_2H_5)_3]$, то выделяется калиевая соль $K_2B_{11}H_{11}$ [75a]:

$$B_{11}H_{13}S(CH_3)_2 + 2\ K[HB(C_2H_5)_3] \rightarrow K_2B_{11}H_{11} + (CH_3)_2SB(C_2H_5)_3 + H_2$$

В свою очередь комплекс $B_{11}H_{13}S(CH_3)_2$ получают действием $(CH_3)_2S$ на $NaB_{11}H_{14}$ в присутствии серной кислоты:

$$17NaBH_4 + 20BF_3[O(C_2H_5)_2] \xrightarrow[20(C_2H_5)_2O,\ 20H_2]{15NaBF_4} 2NaB_{11}H_{14} \xrightarrow[2H_2\ \ 2Na^+]{2S(CH_3)_2{\cdot}2H^+} 2B_{11}H_{13}[S(CH_3)_2]_2$$

А дальше продукт дважды депротонируется основаниями типа LBu в тетрагидрофуране или $K[HB(C_2H_5)_3]$ в тетрагидрофуране с удалением $S(CH_3)_2$. Соль $[Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11}$ выделяется с выходом 83%. Декаборат калия содержит около 10 мольных % тетрагидрофурана и легко может быть выделен в форме $[KL]_2\ B_{11}H_{11}$ с 93% выходом (L=18-краун-6). В [75] выделен также ряд других солей с анионом $B_{11}H_{11}^{2-}$: $[K(18\text{-краун-}6)_2]_2B_{11}H_{11}$, $[(C_4H_9)N(C_2H_5)_3]B_{11}H_{11}$ осаждением его из растворов крупными катионами. Образуются чистые кристаллы. и катион K^+ может быть легко обменен на другие. В этих реакциях промежуточной стадией является образование аниона $B_{11}H_{12}[S(CH_3)_2]^-$.

В [156] анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ получен окислением аниона $B_{11}H_{13}^{2-}$ диоксидом свинца PbO_2 в щелочном растворе.

Известны и другие интересные пути к аниону $B_{11}H_{11}^{2-}$. Так, при окислении $B_{11}H_{14}^-$ полиселенидом образуется *клозо*-кластер $B_{11}H_9(Se_3)^{2-}$, в котором цепи из Se_3 замещают два экзо-атома водорода. В твёрдом состоянии фрагмент Se_3 соединяет атомы бора B(4) и B(7) в борном полиэдре, образуя таким образом пентагон B_2Se_3, сросшийся с B_{11}-остовом [157].

$B_{11}H_{14}^- + 2Se_3^{2-} \rightarrow B_{11}H_9(Se_3)^{2-} + 5HSe^-$

Клозо-12 вершинный $SB_{11}H_{11}$ может быть десульфурирован щелочным металлом (Na в жидком NH_3) с образованием $B_{11}H_{11}^{2-}$ [158]:

$SB_{11}H_{11} + 4Na \rightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + 2Na^+ + Na_2S$

Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ может образовываться в качестве побочного продукта при получении *клозо*-$CHB_{11}H_{11}^{2-}$, используя $CHCl_3$ и CHI_3 в присутствии сильного основания [159].

$B_{12}H_{12}^{2-}$

Проблемы электронной структуры элементарного бора и бинарных боридов, основной структурной единицей которых являются икосаэдры из атомов бора, были предметом многих исследований, что объяснялось рядом причин фундаментального и прикладного характера.

- Один из самых твёрдых и тугоплавких бинарных боридов – карбид бора B_4C на самом деле состоит из икосаэдров бора B_{12}, связанных углеродными цепочками, т. е. имеет форму $B_{12}C_3$ [77, 77a].
- В кристаллических структурах многочисленных аллотропных модификаций элементарного бора содержатся икосаэдры B_{12} [78, 91].
- Молекула гидрида бора – декаборана $B_{10}H_{14}$, имеет структуру «корзинки», в которой 10 атомов бора занимают десять вершин правильного икосаэдра, оставляя две его вершины свободными [79].

В 1955 году англичане из Кэмбриджа Г. Лонге-Хиггинс и М. Робертс теоретическими расчётами электронной структуры $B_{12}H_{12}$ методом МО-ЛКАО показали, что для обеспечения связанности в B_{12} необходимо 13 связывающих МО и, соответственно, 26 электронов. Однако из 36 валентных электронов бора двенадцать электронов расходуются на 12 B-H связей и остается только 24 $\bar{e}$. Ещё Липском с сотр. [47] показал, что нейтральный гидрид $B_{12}H_{12}$ не может существовать. Лонге-Хиггинс и Робертс заключили, что икосаэдрический гидрид бора $B_{12}H_{12}$ может существовать только в форме двузарядного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ [80], что и было экспериментально подтверждено пять лет спустя американцами Хоторном и Питочелли [77]. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ был синтезирован по реакции 2-иододекаборана-14 и триэтиламина в кипящем бензоле в течение 5 часов.

$$B_{10}H_{13}I + (C_2H_5)_3N \xrightarrow[T_{кип},\ 5ч]{C_6H_6} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + [(C_2H_5)_3NH]_2\ B_{10}H_{10} + HI + H_2$$

Далее, при обработке водного раствора триэтиламмониевой соли с $B_{12}H_{12}^{2-}$ щелочью КОН или $[(C_6H_5)_3PCH_3]Cl$ выделены $K_2B_{12}H_{12}$ и $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2B_{12}H_{12}$, соответственно. Следует отметить, что работы этих учёных, а также Липскома и Муэттертиса и сотр. заложили фундаментальные основы химии полиэдрических бороводородных соединений. К настоящему времени известно большое количество соединений с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ и методов их получения. В начале этой главы многие из них были уже изложены, и поэтому здесь будут приведены примеры в обобщённой, отличной от предыдущей форме, применительно к $B_{12}H_{12}^{2-}$, хотя трудно избежать и некоторых повторов.

В первом приближении методы синтеза аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно подразделить на 4 группы.

1. Взаимодействие комплексов на основе бороводородов с основаниями Льюиса.
2. Пиролиз твердофазных солей (например, NaB_3H_8 и т. п.) или их растворов (например, $B_{10}H_{12}[S(CH_3)_2]_2$.
3. Взаимодействие борогидридов (иногда гидридов) щелочных металлов с различными бороводородами (B_2H_6, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$) в среде органических растворителей при атмосферном или повышенном давлении.
4. Прямой синтез $B_{12}H_{12}^{2-}$ из бората натрия, металлического натрия и кремния (или алюминия) под давлением водорода в автоклаве.

1. *Клозо*-додекабораты с хорошим выходом (80-90%) получаются при реакции триэтиламинборана с дибораном [12, 22]:

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + 5B_2H_6 \xrightarrow[P]{180^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + H_2$$

В таком исполнении процесс протекает с образованием практически единственного продукта с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$. В остальных случаях (при использовании других оснований Льюиса) наряду с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ получаются и продукты замещения в анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$.

При синтезе аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ из триэтиламинборана и пентаборана B_5H_9 реакция осуществляется при 125^0C в течение 10 часов и приводит к $B_{12}H_{12}^{2-}$ с выходом 90% [22].

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + 2B_5H_9 \xrightarrow[10ч]{125^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 10H_2$$

В [84] изложен метод получения додекабората триэтиламмония с пентаборановым димером 1,2-$(B_5H_8)_2$

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + (B_5H_8)_2 \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 4H_2$$

Взаимодействие триэтиламинборана с декабораном $B_{10}H_{14}$ является одним из наиболее удобных методов синтеза $B_{12}H_{12}^{2-}$, характеризуется высоким выходом аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ (около 80%), хотя и сопровождается образованием ряда других продуктов, главным образом $B_{10}H_{10}^{2-}$ [12, 81, 92].

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + B_{10}H_{14} \xrightarrow{190^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 3H_2$$

Превращение $B_{10}H_{14}$ в $B_{12}H_{12}^{2-}$ протекает по стадиям:

$$(C_2H_5)_3NBH_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3N + BH_3$$

$$2[(C_2H_5)_3N + B_{10}H_{14} \rightarrow B_{10}H_{12}[N(C_2H_5)_3]_2 + H_2$$

$$B_{10}H_{12}[N(C_2H_5)_3]_2 + 2BH_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 2H_2$$

Триэтиламинборан образует додекаборатный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ при реакциях с анионами $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{11}H_{14}^{-}$ [12], например:

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + Na_2B_{10}H_{10} \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 2H_2$$

Нами показано, что в принципе додекаборат триэтиламмония можно получить, хотя и с невысоким выходами, непосредственно из $(C_2H_5)_3NBH_3$ нагреванием до 200^0C в высоко кипящем гексадекане в инертной атмосфере [4]:

$$12(C_2H_5)_3NBH_3 \xrightarrow{300^0C} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 10(C_2H_5)_3N + 11H_2$$

Одним из существенных недостатков методов получения аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ через борановые комплексы и бороводороды (особенно B_2H_6 и B_5H_9) является необходимость использования автоклавной техники, т. к. все реакции проводятся при повышенных давлениях исходных компонентов. Кроме того, эти методы включают дополнительную стадию – получение боранового комплекса, что требует дополнительной аппаратуры. Тем не менее эта группа методов синтеза $B_{12}H_{12}^{2-}$ характеризуется сравнительно быстрым протеканием реакции (в пределах 2-х часов) и большими выходами целевого продукта (в среднем 60-90%).

2. Синтез додекаборатов с использованием реакций термического разложения различных бороводородных соединений как в твёрдой фазе, так и в различных растворах не получил такого широкого распространения, как методы на основе декаборана $B_{10}H_{14}$, борогидридов щелочных металлов и комплексов борана. Так, при сухом пиролизе сольвата $NaB_3H_8 \cdot 3(CH_2)_2O_2$ и при его пиролизе в растворе диглима образуется преимущественно $Na_2B_{12}H_{12}$ [3к, 11, 12, 68, 69, 85, 86].

$$5\ NaB_3H_8 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 3NaBH_4 + 8H_2$$

Пиролиз KB_3H_8 при 185^0C приводит к следующим продуктам [6]:

$$KB_3H_8 \xrightarrow{50\%} K_2B_{12}H_{12} + KBH_4 + H_2$$
$$KB_3H_8 \xrightarrow{50\%} K_2B_{10}H_{10} + KBH_4 + H_2$$

Если температуру пиролиза повысить до 200^0C, то наряду с вышеуказанным $B_{12}H_{12}^{2-}$ вместо $B_{10}H_{10}^{2-}$ присутствует $B_9H_9^{2-}$ [10]. Влияние катиона при пиролизе MB_3H_8 показывает, что при переходе к RbB_3H_8 образуется смесь полиэдрических анионов ($B_{12}H_{12}^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-} + B_9H_9^{2-}$) [10], а пиролиз CsB_3H_8 приводит при нагревании до 230^0C также к вышеуказанной триаде $B_{12}H_{12}^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-} + B_9H_9^{2-}$. Додекаборатный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ в форме $MB_{12}H_{12}$ образуется при пиролизе $M(B_3H_8)_2$ (M=Mg, Ca, Sr) [56].

Термическое разложение октагидроборатов с катионами R_4N^+ (R – CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 и т. п.) также приводит к солям с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$, наряду с ним образуются и другие полиэдрические анионы, главным образом $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$, и только в случае катиона $(C_3H_7)_4N^+$ образуется преимущественно $[(C_3H_7)_4N]_2B_{12}H_{12}$ [6, 87].

К образованию аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ приводят различные пиролитические реакции с участием бороводородов. Так, пиролиз $[(C_2H_5)_4N]BH_4$ даёт целую серию полиэдрических анионов.

К аниону $B_{12}H_{12}^{2-}$ приводит и пиролиз комплексов борана. Следует отметить, что анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ является самым термически стабильным в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), и пиролиз солей с $B_nH_n^{2-}$ (n=6-11) при нагревании приводит к солям с n=12, количество которых определяется условиями процесса: природой катионов, температурой и т. п.

Так, например, нагревание смешанной соли $Cs_2B_{11}H_{13} \cdot CsCl$ при 285-313^0C в течение 3-х часов и последующая обработка растворённых в воде

продуктов пиролиза гидроксидом тетраметиламмония приводит к осаждению $[(CH_3)_4N]_2B_{10}H_{10}$ и $[(CH_3)_4N]_2B_{12}H_{12}$ в равных количествах [10].

С меньшими выходами *клозо*-додекабораты получаются при пиролизе $NaB_{11}H_{14}$ [18, 75], $B_{10}H_{12}[S(CH_3)_2]_2$ в диглиме [1, 2, 12] или $Cs_2B_{11}H_{11}$ [10, 75]. К преимуществам методов синтеза $B_{12}H_{12}^{2-}$ этой группы относятся быстрота и простота синтеза и использование в качестве исходного только одного соединения. Однако это не окупается синтезом исходных веществ, который иногда является довольно сложным (например, получение $Cs_2B_{11}H_{11}$) и необходимость разделения продуктов реакции ($B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$), которые весьма сходны по своим свойствам.

3. Довольно распространёнными методами синтеза додекаборатов являются методы, основанные на использовании борогидридов (иногда гидридов) щелочных металлов, в первую очередь $NaBH_4$, и различных бороводородов в среде различных органических растворителей при обычном или повышенном (в автоклаве) давлении. Так, взаимодействие $NaBH_4$ с дибораном B_2H_6 обычно проводится при 180^{0}С и давлении до 5 атм в автоклаве в присутствии триэтиламина и заканчивается в течение 10 часов [12].

$$2\ NaBH_4 + 5\ B_2H_6 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 13H_2$$

Выход додекабората натрия составляет 90%. Наряду с ионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ при проведении этой реакции образуется также анион $B_{11}H_{14}^-$, количество которого зависит от растворителя: в диметоксиэтане отношение $B_{12}H_{12}^{2-}$: $B_{11}H_{14}^-$ = 50:40; при понижении температуры до 100^{0}С выход $B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет 16%, в диэтиловом эфире (100^{0}С 10 час.) выход $B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет 40%; в диоксане (90 – 100^{0}С) практически образуется только анион $B_{11}H_{14}^-$. Одним из промежуточных продуктов реакции между $NaBH_4$ и B_2H_6 является октагидротриборат $B_3H_8^-$ [3к]:

$$NaBH_4 + B_2H_6 \rightarrow NaB_3H_8 + H_2$$

При атмосферном давлении в высококипящем растворителе (например, диметиловом эфире тетраэтиленгликоля) до 100^{0}С образуется $B_3H_8^-$, а при повышении температуры до 120^{0}С он переходит в анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Следует отметить, что при проведении реакции $NaBH_4 + B_2H_6$ в среде кислородосодержащих растворителей (в автоклаве) конечный продукт всегда сольватирован, причём удаление остатков растворителя связано с большими экспериментальными трудностями. С этой точки зрения наилучшим вариантом является использование триэтиамина. Замена диборана на пентаборан-9 B_5H_9 не приводит к улучшению синтеза [12].

$$2NaBH_4 + 2B_2H_6 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 7H_2$$

При проведении этой реакции в присутствии триэтиламина (120^{0}С, 10 час.) выход $B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет 14%.

Более удобным методом синтеза $B_{12}H_{12}^{2-}$ является реакция борогидрида натрия $NaBH_4$ с декабораном $B_{10}H_{14}$ в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим) [13, 82].

$$2NaBH_4 + B_{10}H_{14} \xrightarrow[\textit{диглим}]{160^0C} Na_2B_{12}H_{12} + 5H_2$$

При комнатной температуре декаборан и борогидрид натрия реагируют с образованием аниона $B_{10}H_{13}^-$

$NaBH_4 + B_{10}H_{14} + R_2O \rightarrow NaB_{10}H_{13} + H_2 + R_2OBH_3$

При повышении температуры раствора до 90^0C образуется ион $B_{11}H_{14}^-$

$NaB_{10}H_{13} + R_2O{\cdot}BH_3 \rightarrow NaB_{11}H_{14} + R_2O + H_2$

При дальнейшем повышении температуры образуется $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$B_{11}H_{14}^- + BH_4^- \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + 3H_2$

Из водного раствора $Na_2B_{12}H_{12}$ обычно осаждают безводный $[(C_2H_5)_3NH]B_{12}H_{12}$. Общий выход $B_{12}H_{12}^{2-}$ – 16%. К недостаткам этого метода можно отнести длительность проведения реакции и сравнительно невысокие выходы целевого продукта. Вместо декаборана $B_{10}H_{14}$ в реакции с $NaBH_4$ применимы производные декаборана [13]:

$2NaBH_4 + NaB_{10}H_{13} \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + NaH + 10H_2$

Борогидрид натрия образует додекаборат натрия и при взаимодействии с комплексом борана с триалкиламинами [8, 153-155]:

$2NaBH_4 + 10[(C_2H_5)_3NBH_3 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 10(C_2H_5)_3N + 13H_2$

Вместо $NaBH_4$ можно использовать KBH_4, а вместо триэтиламинборана – триметиламинборан. Процесс проводится в высококипящих растворителях (гексадекан, додекан) при 200-250^0C. Как правило, выход целевого продукта составляет 95%.

Вместо комплексов борана можно использовать комплексы декаборана [12]:

$2NaBH_4 + B_{10}H_{12}[S(CH_3)_2]_2 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 2S(CH_3)_2 + 4H_2$

В вышеприведённых уравнениях реакций $NaBH_4$ с бороводородными соединениями приведены схемы реакций образования только одного додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. На самом деле почти всегда наряду с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ образуются другие полиэдрические бороводородные анионы, в основном $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$, а также другие бороводородные частицы.

Додекабораты щелочных металлов $M_2B_{12}H_{12}$ ($M=Na^+ - Cs^+$) можно получить пиролизом борогидридов щелочных металлов MBH_4 при 500-850^0C. Максимальный выход при этом достигается с катионом калия [6, 7].

$12NaBH_4 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 10NaH + 13H_2$

Этот процесс можно существенно катализировать, если использовать смесь борогидрида и тетрафторобората, например:

$3NaBH_4 + 10NaBF_4 \rightarrow 3Na_2B_{12}H_{12} + 40NaF + 10B + 54H_2$

В принципе борогидрид можно заменить на гидрид:

$38NaH + 12NaBF_4 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 48NaF + 13H_2$

Первой стадией в последней реакции является образование $NaBH_4$, и скорость его образования определяет скорость и выход додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. В [88] излагается синтез $B_{12}H_{12}^{2-}$ по реакции между гидридом натрия NaH и трихлоридом бора в водороде при температуре 250-350^0C. Как и в предыдущем методе, первой стадией этого процесса является образование борогидрида натрия $NaBH_4$:

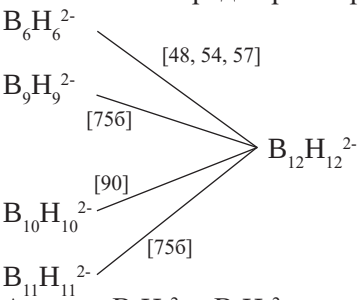
$2NaH + 12\ BCl_3 + 23H_2 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 36HC$

Недостатком этого способа получения додекабората является образование хлоропроизводных додекаборатного аниона. Вместо NaH можно, конечно, использовать борогидрид натрия $NaBH_4$, повысив тем самым выход

целевого продукта, или вместо NaH в реакции с тетрафторборатом натрия использовать более коммерчески доступный и безопасный гидрид кальция CaH_2 [89]:

$19CaH_2 + 12KBF_4 \rightarrow K_2B_{12}H_{12} + 19CaF_2 + 10KF + 13H_2$

Поскольку анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ является самым термически стабильным членом ряда $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), то он всегда образуется в процессах синтеза низших членов этого ряда при нагревании:



Анионы $B_7H_7^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$ также не представляют собой исключения из этого правила. Просто нет достоверных экспериментальных данных для подтверждения этой трансформации.

4. Наконец, в [93, 94] изложен метод получения $Na_2B_{12}H_{12}$ из бората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, металлического натрия, алюминия (или кремния) под давлением водорода. Этот метод рассматривается как промышленный. Процесс автоклавный, протекающий при p=1-5атм и T~500^{0}C. В качестве исходного боросодержащего сырья используются любые бораты или оксид бора B_2O_3. Количественные соотношения компонентов реакции варьируются в зависимости от применяемого восстановителя. Процесс протекает через ряд довольно сложных промежуточных стадий. Так, при использовании алюминия схема следующая:

$6Na_2B_4O_7 + 2Al + 13Na + 12H_2 \rightarrow 2Na_2B_{12}H_{12} + 21NaAlO_2$

С кремнием реакция протекает по схеме:

$3Na_2B_4O_7 + 10Na + 7Si + 6H_2 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 7Na_2SiO_3$

Без применения элементарных Al и Si резко возрастает расход натрия:

$3Na_2B_4O_7 + 38Na + 21SiO_2 + 6H_2 \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 21Na_2SiO_3$

Можно также использовать борогидрид натрия:

$18Na_2B_4O_7 + 24NaBH_4 + 62Al + 19Na \rightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 63NaAlO_2$

Достоинством этого метода синтеза являются: прежде всего, его экологичность, с точки зрения исходных продуктов, и, во-вторых, возможность осуществления непрерывного процесса. Кроме того, процесс проводится в отсутствии органических растворителей, что позволяет прийти непосредственно к водным растворам.

Вышерассмотренные группы методов синтеза практически охватывают наиболее важные способы синтеза аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Они служат источником получения исходных додекаборатов, в роли которых чаще всего выступает додекаборат натрия $Na_2B_{12}H_{12}$. Остальные соли с додекаборатным анионом синтезируют путём различных реакций обмена, замещения или присоединения. Так, малорастворимые додекабораты получают осаждением из водных или органических растворов. Катионно-обменным путём из растворимых

додекаборатов выделена додекаборная кислота $(H_3O)_2B_{12}H_{12}\cdot nH_2O$. Многие растворимые (и нерастворимые) додекабораты удобнее всего получать нейтрализацией водного раствора кислоты $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ соответствующими гидрооксидами, карбонатами или просто растворением в ней свободных металлов с последующей кристаллизацией солей из полученного водного раствора. Так, додекабораты Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pd, Sc и Zn были синтезированы взаимодействием водной кислоты $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ с соответствующими карбонатами [2e], а безводные $HgB_{12}H_{12}$ и $Ag_2B_{12}H_{12}$ были получены таким же путём, но с использованием $HgNO_3$ и $AgNO_3$ [151, 152]. В патенте [95] сообщается о синтезе додекаборатов меди, магния, бериллия, цинка, кадмия, тантала, хрома и других элементов, однако достоверных данных о составе полученных продуктов не представлено, тем более что в водных растворах многовалентные элементы, как правило, присутствуют в форме основных солей. Таким же методом нейтрализации кислоты $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ водным раствором аммиака с последующей кристаллизацией был получен додекаборат аммония $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ [214]. Синтез растворимых в воде додекаборатов в негидратированном состоянии представляет определённые трудности, т. к. их дегидратация путём нагревания приводит, с одной стороны, к их разложению, а с другой – к частичному замещению экзо-борполидрических атомов водорода. В таких случаях используют методы, исключающие водные растворы. Так, например, для получения $Li_2B_{12}H_{12}$ используют реакцию между борогидридом лития $LiBH_4$ и дибораном B_2H_6 при 150^0C в автоклаве [146]:

$$2LiBH_4 + 5B_2H_6 \rightarrow Li_2B_{12}H_{12} + 13H_2$$

Безводные додекабораты щелочных и щелочно-земельных элементов получают спеканием соответствующих борогидридов с декабораном

$$2MBH_4 + B_{10}H_{14} \rightarrow M_2B_{12}H_{12} + 5H_2 \qquad [147]$$

$M^+ = Li^+ - K^+$

Аналогичным образом в [148] синтезированы безводные додекабораты щелочноземельных элементов:

$$M(BH_4)_2 + B_{10}H_{14} \rightarrow MB_{12}H_{12} + 5H_2 \qquad [148]$$

$M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}$

Процессы проводились в стальных тиглях при температуре 300-380^0C.

В принципе безводные додекабораты щелочных и щелочноземельных элементов можно получать разложением додекаборатов с комплексными катионами, лиганды в которых удаляются при нагревании [149]. Безводный додекаборат $NiB_{12}H_{12}$ в [150] синтезировали механохимическим методом смеси додекабората натрия $Na_2B_{12}H_{12}$ и хлорида никеля:

$$Na_2B_{12}H_{12} + NiCl_2 \rightarrow NiB_{12}H_{12} + 2NaCl$$

Процесс проводился в планетарной мельнице в атмосфере аргона. Безводный $NiB_{12}H_{12}$ был получен этими же авторами дегидратацией $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ нагреванием в динамическом вакууме.

Достоверные данные по составу и строению додекаборатов в литературе представлены со следующими катионами:

- катионы щелочных металлов ($Li^+ - Cs^+$) [13, 83, 98-100]
- катионы группы IB Cu(I и II), Ag(I), Au [83, 101-103, 109]
- катионы щелочноземельных металлов Be(II) – Ba(II) [83, 104-106]

- катионы группы IIB Zn(II) – Hg(I) [103, 104]
- катионы группы IIIA Al(III) – Tl(I) [83, 104, 107, 108]
- катионы РЗМ и урана [83, 107, 108, 110, 117-123]
- катионы свинца Pb(II) [124-127]
- катионы Zr(IV) и Hf(IV) [128]
- катионы Cr(III) [83, 95]
- катионы Mn(II) [103]
- катионы группы VIIIB: Fe(II) – Co(II), Pt(II), Pd(II), Ru [83, 103, 124, 129]

Известно большое количество соединений, содержащих анион $B_{12}H_{12}^{2-}$, в которых полиэдрический анион играет роль внешней сферы комплексного катиона. Эти соединения будут рассмотрены в разделе комплексных соединений. Довольно полный список известных додекаборатов металлов приводится в таблице [3б].

Известно также большое количество додекаборатов с различными органическими катионами [3б].

ЛИТЕРАТУРА к главе 1

1. а) *E.L. Muetterties, W.H. Knoth,* Polyhedral Boranes, N.Y. Marcell Dekker, 193p., 1968;

б) Chemistry of Boron and its Compounds, Ed E.L. Muetterties, N.Y. Wiley, 1967;

в) *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К. А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука, 468 с., 2009;

г) Химия неорганических гидридов п/р Н.Т. Кузнецова, М. Наука, 1990;

д) *E.L. Muetterties,* Boron Hydride Chemistry, N.Y. Acad. Press., 1975;

е) Contemprorary Boron Chemistry Ed. Davidson et al, Cambridge R.C.S. 2000;

ж) Contemprorary in Boron Chemistry Ed. K. Wade, R.C.S., 2002;

з) Advances Boron Chemistry Ed. L. Siebart, Cambridge R.C.S., 1997;

и) *E.L. Muetterties, W.N. Lipscomb, S.G. Shore et al,* Boron Hydride Chemistry, N.Y. Acad. Press., 532 p., 1975.

2. а) *R.B. King,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1119, 2001;

б) *Zh. Chen., R.B. King,* Chem. Rev., vol. 105, p. 3613, 2005;

в) *E.D. Jemmis, M.M. Balakrishnarajan, P.D. Pancharatna,* Chem. Rev., vol. 102, p. 93, 2002;

г) *J. Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi,* Chem. Rev., vol. 105, p. 3911, 2005;

д) *R.E. Williams,* Chem. Rev., vol. 92, p. 177, 1992;

е) *B.R.S. Hansen, S.M. Paskevieins, H.-W. Li, E. Akiba,* Coord. Chem. Rev., vol. 323, p. 60, 2016;

ж) *К.А. Солнцев, А.М. Мебель, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов, О.П. Чаркин,* Координац. химия, т. 18, с. 340, 1992.

з) *M. Bühl, A. Hirch,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1153, 2001.

3. а) *Н.Т. Кузнецов, А.В. Агафонов, К.А. Солнцев,* Координац. химия, т. 5, с. 1297, 1979;

б) *И.Б. Сиваев,* Журн. неорган. химии, т. 64, с. 789, 2019.

в) *I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, S Sjöberg,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 67, p. 679, 2002.

г) *I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, A.V. Prikaznov, D. Naoufal,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 75, p. 1149, 2010.

д) *O.Z. Volkov, P. Paetzold, J. Organomett.* Chem., vol. 680, p. 301, 2003.

е) *A.Yu. Bykov, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov,* Russ. J. Inorg. Chem., vol. 55, p. 2089, 2010.

ж) *H. Binder, R. Kellner, K. Vaas et al, Z. Anor. Allgem.* Chem., bd. 625, s. 1059, 1999.

з) *J.A. Morrison,* Chem. Rev., vol. 91, p. 35, 1991.

и) *A.Yu. Bykov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov,* Russ. Inorg. Chem., vol. 59, p. 1531, 2014.

4. *А.В. Агафонов, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 6, с. 252, 1767, 1980.

5. *Н.Т. Кузнецов,* сборник статей «Исследования по неорганической химии и химической технологии», М. Наука, 1988.

6. *J.M. Makhlouf, W.V. Hough, G.T. Hefferan,* Inorg. Chem., vol. 6, p. 1196, 1967.

7. *А.В. Агафонов, К.А. Солнцев Н.Т. Кузнецов, Д.М. Виницкий,* Координац. химия, т. 25, с. 297, 1982.

8. *W.V. Hough, C.R. Guilbert, G.T. Hefferan,* Патент США, 3961017, 1976.

9. *J.L. Boone,* JACS, vol. 86, p. 5036, 1964.

10. *F. Klanberg, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 5, p. 1955, 1966.

11. *J.A. Ellis, D.F. Gaines, R. Schaffer,* JACS, vol. 85, p. 3885, 1963.
12. *H.C. Miller, N.E. Miller, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 1456, 1964.
13. *R.M. Adams, A.R. Siedle, J. Grant, I*norg. Chem., vol. 3, p. 461, 1964.
14. Граймс, Карбораны, «Мир», M. R.N. Grimes, Carboranes, Academies Preis., N.Y., 1058 p., 2016.
15. *А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич,* Химия гидридов, М. Химия, 1969.
16. *R.E. Mesmer, W.L. Jolly, J*ACS, vol. 84, p. 2039, 1962.
17. *W.V. Hough, L.J. Edwards,* Adv. In Chemistry Series, Am. Chem. Soc., Washington, vol. 32, p. 191, 1961.
18. *V.D.Aftaudiliau, H.C. Miller, G.W. Parshal, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 1, p. 734, 1962.
19. *E.L. Muetterties,* Inorg. Syntheses, vol. 10, McGraw-Hill, N.Y., p. 88, 1967.
20. *J. Dunstau,* Griffiths, J. Chem. Soc., p. 1344, 1962.
21. *S.Y. Tyree,* Inorg. Syntheses, vol. 9, McGraw-Hill, N.Y., p. 16, 1967.
22. *H.C. Miller, N.E. Miller, E.L. Muetterties, J. Am.* Chem. Soc., vol. 85, p. 3885, 1963.
23. *E.B. Moore, L.L. Lohr, W.N. Lipscomb, J. Chem.* Phys., vol. 35, p. 1329, 1961.
24. *J.C. Carter, P.H. Wilks,* Inorg. Chem., vol. 9, p. 1777, 1970.
25. *F. Klanberg, D.R. Eaton, L.J. Guggenberger, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 6, p. 1271, 1967.
26. *H.C. Brown, P.F. Stohle, P.A. Turney,* JACS, vol. 79, p. 2020, 1957.
27. *E.B. Baker, R.B. Ellis, W.S. Wilcox, J. Inorg.* Nucl. Chem., vol. 23, p. 41, 1961.
28. *D.F. Gaines, R. Schaeffer, F. Tebbe,* Inorg. Chem., vol. 2, p. 526, 1963.
29. *W.J. Dewkett, M. Grace, H. Beall, J. Inorg.* Nucl. Chem., vol. 33, p. 1279, 1971.
30. *Б.М. Михайлов,* Химия бороводородов, М. Наука, 1967.
31. *H. Beall and C.H. Bushweller,* Chem. Rev., vol. 73, p. 465, 1973.
32. *A. Kaczmarczyk, W.C. Nichols, W.H. Stockmayer et al,* Inorg. Chem., vol. 7, p. 1057, 1968.
33. *M.J. Dewar, M.L. McKee,* Inorg. Chem., vol. 17, p. 1569, 1978.
34. *R. Hoffmann, W.H. Lipscomb, J. Chem.* Phys., vol. 37, p. 2872, 1962.
35. *D.A. Dixon, D.A. Kleier, T.A. Halgren, J.H. Hall, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 99, p. 6226, 1977.
36. *H.J.T. Preston, J.J. Kaufman, W.S. Koski,* Inter. J. Quantum Chem. Simp. vol. 9, p. 137, 1975.
37. *E.L. Muetterties, B.F. Beier,* Bull. Soc. Chim. Belg., vol. 84, p. 397, 1975.
38. *J.H. Hall, D.S. Marynick, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 96, p. 770, 1974.
39. *T.A. Halgren, D.A. Kleier, J.H. Hall, L.D. Brown, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 100, p. 6595, 1978.
40. *C.E. Housecroft, R. Snaith, K. Wode, J. Inorg.* Nucl. Chem. Lett., vol. 15, p. 343, 1979.
41. Краткий справочник физико-химических величин п./р К.П. Мищенко, Л.А. Равделя, Л. Химия, 200с., 1974.
42. *W.H. Evans, E.J. Prosen, D.D. Wagman,* In.: Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, N.Y. McGraw-Hill, Book Co., 1959.
43. *F. Basolo,* Coord. Chem. Revs., vol. 3, p. 213, 1968.
44. *E.J. Prosen,* 127-th National Meeting of the American Chemical Society Cincinnati, Ohio, March-April, 1955.
45. *S.H. Bawer,* JACS, vol. 80, p. 294, 1958.
46. *K. Wade,* Electron Deficient Compounds, London, Nelson, p. 203, 1971.
47. *W.H. Eberhardt, B.L. Grawford, W.H. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 22, p. 989, 1954.

48. *А.В. Агафонов, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 6, с. 1767, 1980.
49. *Д.М. Виницкий, Т.В. Резвова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 1697, 1982.
50. *А.В. Агафонов,* Синтез и физико-химические свойства солей с полиэдрическими бороводородными анионами $B_nH_n^{2-}$ (n=6, 9, 12). Диссертация канд. хим. наук, М. ИОНХ АН СССР, 1981.
51. *А.В. Агафонов, К.А. Солнцев, Д.М. Виницкий, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 2995, 1982.
52. *А.В. Агафонов, К.А. Солнцев, Д.М. Виницкий, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 1697, 1982.
53. *Д.М. Виницкий, В.Л. Лагун, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 30, с. 1089, 1985.
54. *Д.М. Виницкий, В.Л. Лагун, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 29, с. 1079, 1984.
55. *W. Preetz, A. Heinrich, J. Thesing, Z. Naturforsch,* bd. 43b, s. 1319, 1988.
56. *Л.В. Титов, М.Б. Левичева, С.Б. Псикка,* Журн. неорган. химии, т. 29, с. 386, 1984.
57. Kabbani, Polyhedron, vol. 15, p. 1951, 1996.
58. *F. Schlüter and E. Bernhardt,* Inorg. Chem., vol. 50, p. 2580, 2011.
59. *M. Atoji, W.H. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 81, p. 601, 1959.
60. *R.A. Jacobson, W.H. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 81, p. 605, 1959.
61. *G.S. Pawley,* Acta Cryst., vol. 20, p. 631, 1966.
62. *А.В. Агафонов, Д.М. Виницкий, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, З.Н. Микоян, В.Ф. Рюриков,* Журн. неорган. химии, т. 30, с. 335, 1985.
63. *W. Preetz, G. Peters,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 1831, 1999.
64. *Z. Huang et al,* Inorg. Chem., vol. 50, p. 3738, 2011.
65. *W. Chen et al,* Int. J. Hydrogen Energy, vol. 41, p. 143, 2016.
66. *H. Fu et al,* Int. J. Hydrogen Energy, vol. 41, p. 384, 2016.
67. *A.C. Dunbar, J.A. Macor, G.S. Girolami,* Inorg. Chem., vol. 53, p. 822, 2014.
68. *А.Ю. Быков и др.,* Журн. неорган. химии, т. 57, с. 471, 2012.
69. *А.Ю. Быков и др.,* Журн. неорган. химии, т. 58, с. 1321, 2013.
70. *M.F. Hawthorne, A.R. Pitochelli,* JACS, vol. 81, p. 5519, 1959.
71. *D.F. Gaines, A.N. Bridges, R.K. Hayashi,* Inorg. Chem., vol. 33, p. 1243, 1994.
72. *T.D. Getman, H.-B. Deng, L.-Y. Hsu, S.G. Shore,* Inorg. Chem., vol. 28, p. 3612, 1989.
73. *A. Onassas, C. R'kha, H. Mongeot, B. Frange,* Inorg. Chim. Acta, vol. 180, p. 257, 1991.
74. *W. Dirk, P. Paetzold, K. Radacki, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 627, s. 2615, 2001.
75. *O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 625, s. 1193, 1999.
76. *E. Bernhardt, H. Wüllner,* Verfahren zur Herstellung von closo-Boronaten, 2009.
77. *M.F. Hawthorne, A.R. Pitochelli,* JACS, vol. 82, p. 3228, 1960.
77a. *Г.С. Жданов, Н.Г. Севастьянов,* ДАН СССР, т. 32, с. 432, 1941.
78. *J.S. Hoard, S. Geller, R.E. Hughes,* JACS, vol. 73, p. 1892, 1951.
79. *J.S. Kasper, C.M. Lucht, D. Harker,* Acta Cryst., vol. 3, p. 436, 1950.
80. Longuet-Higgins, M deV Roberts, Proc. R. Soc. London Ser. A, vol. 230, p. 110, 1955.
81. *N.N. Greenwood, J.H. Morris,* Proc. R. Chem. Soc. London Ser. A, p. 338, 1963.
82. а) *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук,* Журн. неорган. химии, т. 16, с. 645, 1218, 1984;

б) *J.P.White, H.-B. Deng, S.G. Shore,* JACS, vol. 111, p. 8946, 1989;
в) *H. Itoh, Y. Tsuzuki, T. Yogo, S. Naka,* Mater. Res. Bull, vol. 22, p. 1259, 1987;
г) *L. Zhang, Z. Ding, G. Zhang,* J. Chinese Univ., vol. 7, p. 877, 1986; J. Wuhan Univ. vol. (4), p. 75, 1987;
д) *G. Zhang, P. Xiong, L. Zhang,* Chin. J. Appl. Chem., vol. 1, p. 40, 1984;
е*) P. Hu, L. Zhang, X. Liu et al.,* Chem. J. Chin. Univ., vol. 9, p. 954, 1988; J. Chin. Rare Earth. Soc., p. 301, 1990;
ж) *E.L. Muetterties, J.H. Balthis, Y.T. Chia,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 444, 1964.

83. *J.H. Balthis, Y.T. Chia, J. Inorg.* Chem., vol. 3, p. 444, 1964.
84. *J.J. Bringlio, P.J. Caroll, E.W. Corcoran, L.J. Sneddon,* Inorg. Chem., vol. 25, p. 4618, 1986.
85. *Л.В. Титов, Е.Р. Еремин, В.Я. Росоловский,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 500, 1982.
86. *F. Wang, Y. Wang, X. Wang,* Chem. Abstr, vol. 130, p. 75355, 1999.
87. *B. Bonnetot, B. Frange, H. Mongeot, S. Shamy, A. Onassas, C. R'kha,* Bull. Soc. Chim. Fr., p. 632, 1989.
88. *B. Grüner, V. Procházka, J. Štibr, S. Heřmánek, R. Pospěch,* Eur. J. Solid State Inorg. Chem., vol. 28, p. 597, 1991.
89. *К.А. Солнцев, В.Н. Салдин, Н.Т. Кузнецов,* Патент СССР, 1695619.
90. *H. Mongeot, B. Bonnetot, J. Atchekzai, M. Colombier, C. Vigot-Vieillard,* Bull. Soc. Chim. Fr., p. 385, 1986.
91. *K. Shikai,* Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds, Tsukuba, p. 70, 1993.
92. *M. Le Sech, M.P. Garrigues,* Chim. Anal. (Paris), vol. 43, p. 174, 1961.
93. *C. Harzdorf, H. Niederprüm, H. Odenbach, Z. Naturforsch,* bd. 25b, s. 6, 1970.
94. *K. John, H. Odenbach,* патент ФРГ, 1792040, 1980.
95. *H.C. Viller, E.L. Muetterties,* патент США, 3169045.
96. *G. Guillevic, J. Dazord, H. Mongeot, J. Gueilleron,* J. Chem. Rev., p. 402, 1978.
97. *M. Colombier, H. Mongeot, B. Bonnetot,* Bull. Soc. Chim. Fr., p. 844, 1988.
98. *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук,* Журн. неорган. химии, т. 16, с. 1166, 1984.
99. *Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев, Л.Н. Куликова,* Координац. химия, т. 2, с. 1874, 1976.
100. *V. Benham, G. Lord, I.S. Butler,* D.F.R. Gilson, Appl. Spectrosc., vol. 41, p. 915, 1987.
101. *Е.А. Малинина, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, Т.В. Филиппова, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 46, с. 1137, 2001.
102. *Н.Т. Кузнецов, Л.Н. Куликова, О.А. Канаева,* Журн. аналит. химии, т. 31, с. 1382, 1976.
103. *А.Г. Каюмов, Л.В. Гоева, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 680, 1988.
104. *Г.С. Климчук, Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев,* Тр. МИТХТ, т. 2 (2), с. 19, 1972.
105. *Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев, Г.С. Климчук,* Изв. АН СССР сер. неорган. матер., т. 14, с. 2013, 1978.
106. *Солнцев, Н.Т. Кузнецов, Л.Н. Кольба, В.М. Агре, В.И. Пономарев,* Журн. неорган. химии, т. 22, с. 171, 1977.
107. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов,* Тр. МИТХТ, т. 2 (2), с. 21, 1972.
108. *О.А. Канаева, Г.С. Климчук, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 32, с. 450, 1976.
109. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, А.Ю. Быков, О.Н. Белоусова, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов,* ДАН, т. 414, с. 484, 2007.
110. *J.P. White, H. Deng, J. Gallucci, S.G. Shore,* Inorg. Chem., vol. 33, p. 1685, 1994.

111. *D. Wang, E. Li, G. Xu, L. Zhang,* Chin. Sci. Bull., vol. 35, p. 103, 1990.
112. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, З.М. Алиханова, Е.Г. Ипполитов,* Журн. неорган. химии, т. 26, с. 715, 1981.
113. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, Е.Г. Ипполитов,* Журн. неорган. химии, т. 26, с. 1343, 1981.
114. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, Е.Г. Ипполитов,* Журн. неорган. химии, т. 26, с. 1003, 1981.
115. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова,* Журн. неорган. химии, т. 28, с. 743, 1983.
116. *А.М. Орлова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, З.М. Алиханова, Л.В. Гоева,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 1023, 1988.
117. *L. Zhang, P. Hu, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 104, p. 14029, 1986.
118. *L. Zhang, P. Hu, Ch. Qian, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 100, p. 220544, 1984.
119. *G. Zhang, H. Xiong, L. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 103, p. 63832, 1985.
120. *L. Zhang, P. Hu, X. Gao,* Chem. Abstr., vol. 107, p. 88373, 1986.
121. *P. Hu, L. Zhang, L. Ji, X. Zheng,* Chem. Abstr., vol. 116, p. 267829, 1992.
122. *X. Chen, J. Jiang, L. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 110, p. 224377, 1989.
123. *E. Lie, K. Guo, G. Xu, L. Zhang, P. Hu,* Chem. Abstr., vol. 102, p. 212070, 1985.
124. *Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.А. Вотинова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 39, с. 1997, 1994.
125. *В.Л. Лагун, А.М. Орлова, С.Б. Катцер, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 20, с. 406, 1994.
126. *В.Л. Лагун, К.А. Солнцев, С.Б. Катцер, А.М. Орлова, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 20, с. 475, 1994.
127. *Орлова, Л.В. Гоева, В.Л. Лагун, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 41, с. 337, 1996.
128. *Ю.Л. Гафт, С.Т. Жуков, Н.Т. Кузнецов,* Тр. МИТХТ, т. 5 (1), с. 11, 1975.
129. *Ю.Л. Гафт, Н.Т. Кузнецов, Л.М. Сукова,* Журн. неорган. химии, т. 28, с. 59, 1983.
130. *L. Zhang, D. He, K. Zhang, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 103, p. 105032, 1985.
131. *А.Г. Каюмов, К.А. Солнцев, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов, О.Г. Эллерт,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 1007, 1988.
132. *А.Г. Каюмов, А.Б. Якушев, К.А. Солнцев, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов, О.Г. Эллерт,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 1482, 1988.
133. *А.Г. Каюмов, К.А. Солнцев, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 35, с. 985, 1990.
134. *L. Zhang, Y. Zhang, M. Wu, D. He, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 101, p. 211433, 1984.
135. *L. Zhang, Y. Huang, X. Chen, J. He,* Chem. Abstr., vol. 105, p. 191365, 1986.
136. *H. Kunkely, A. Vogler,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 66, p. 119, 2001.
137. *В.В. Волков, Е.А. Ильинчик, Г.С. Воронина, О.В. Волков, В.Н. Икорский,* Журн. неорган. химии, т. 40, с. 772, 1995.
138. *G. Zhang, H. Zhu, Q. Ding,* Chem. Abstr., vol. 98, p. 34717, 1983.
139. *L. Zhang, P. Hu, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 100, p. 51782, 1984.
140. *G. Zhang, Zh. Zhang, Y. Zhang, X. Chen, Z. Chem.* Abstr., vol. 102, p. 24770, 1985.
141. *G. Zhang, H. Zhu, Q. Ding,* Chem. Abstr., vol. 103, p. 215, 1985.
142. *L. Zhang, X. Fang, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 105, p. 43030, 1986.
143. *L. Zhang, P. Hu, J. Xing, G. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 105, p. 191341, 1986.
144. *J. He, X. Chen, L. Zhang,* Chem. Abstr., vol. 118, p. 59861, 1993.
145. *M. Erlington, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy,* Thornton-Pett, J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 451, 1987.

146. *Y. Yan, D. Rentsch, C. Battaglia, A. Remhof,* Dalton Trans., vol. 46, p. 12434, 2017.
147. *L. He, H.-W. Li, S.-J. Hwang, E. Akiba, J. Phys.* Chem. C. vol. 118, p. 6084, 2014.
148. *L. He, H.-W. Li, N. Tumanov, Y. Filinchuk, E. Akiba,* Dalton Trans., vol. 44, p. 15882, 2015.
149. *R.S. Hanson, N. Tumanov, A. Santoru, C. Pistidda, J. Bednachik, T. Klssen, M. Dornheim, Y. Filinchuk, T.R. Jensen,* Dalton Trans., vol. 46, p. 7770, 2017.
150. *R.S. Hanson, M. Paskevicins, H.-W. Li, E. Akida, T.R. Jensen,* Coord. Chem. Rev., vol. 323, p.60, 2016.
151. *M. Paskevicins, R.S. Hansen, M. Jorgensen, B. Richter, T.R. Jensen,* Nat. Commun., vol. 8, p. 15136, 2017.
152. *Y. Sadikin, E. Didelot, Z. Lodziana, R. Cerny,* Dalton Trans., vol. 47, p. 5843, 2018.
153. *В.В. Волков, И.С. Посная,* Изв. СО АН СССР, сер. хим. т. 4, с. 88, 1978.
154. *В.В. Волков, И.С. Посная,* Журн. неорган. химии, т. 24, с. 1571, 1978.
155. *В.В. Волков, И.С. Посная,* Изв. АН СССР, сер. хим. с. 400, 1978.
156. *E. Bernhard, H. Willner,* Verfahren zur Herstellung von closo-Boranaten, DEI102008004530AI, 2009
157. *G.D. Friesen, J.L. Little, J.C. Huffman, L.J. Todd, I*norg. Chem., vol. 18, p. 755, 1979.
158. *W.R. Pretzer, R.W. Rudolph,* JACS, vol. 98, p. 1441, 1976.
159. *A. Franken, B.T. King, J. Rudolph, P. Rao, B.C. Noll, J. Michl,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 66, p. 1238, 2001.
160. *M. Colombier, J. Atchkzai, H. Mongeot,* Inorg. Chim. Acta, vol. 115, p. 11, 1986.
161. *J. Reddy, W.H. Lipscomb,* JACS, vol. 81, p. 754, 1959.
162. *J. Reddy, W.H. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 31, p. 610, 1959.
163. *R. Schaeffer,* JACS, vol. 79, p. 1006, 1957.
164. *H. Beachell, H. Dietrich,* JACS, vol. 83, p. 1347, 1961.
165. *B. Graybill, J. Ruff, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 83, p. 2669, 1961.
166. *Л.И. Захаркин, В.И. Станко,* Изв. АН СССР, сер. хим. с. 2078, 1961.
167. *Л.И. Захаркин, В.И. Станко, О.Ю. Охлобыстин,* Изв. АН СССР, сер. хим. с. 2083, 1961.
168. *M.F. Hawthorne, A.R. Pitochelli,* JACS, vol. 80, p. 6685, 1958.
169. *G. Parshall,* Патент США 3035949, 1962.
170. *W. Jeffers,* J. Chem. Soc., p. 1919, 1963.
171. *N.T. Fetter,* Патент США 3040055, 1962.
172. *W.N. Knoth,* Патент США 3009961, 1961.
173. *M.F. Hawthorne, R.L. Pilling, R.N. Griwes,* JACS, vol. 86, p. 5338, 1964W.N.
174. *W.H. Knoth, H.C. Miller, J.C. Sauer, J.H. Balthis, Y.T. Chia, E.L. Muetterthies,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 159, 1964.
175. *A.H. Maki, T.E. Berry,* JACS, vol. 87, p. 4437, 1965.
176. *D. Power, T.R. Spalding,* Polyhedron, vol. 4, p. 1329, 1985.
177. *A. Onassas, B. Frange,* Bull. Soc. Chim. Fr., p. 336, 1984.
178. *W.N. Lipscomb, A.R. Pitochelli, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 81, p. 5833, 1959.
179. *R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 1779, 1962.
180. *J.W. Johnson, J.F. Brody, J. Electrochem.* Soc., vol. 129, p. 2213, 1982.
181. *K. Hofmann, B. Albert, Z. Krystallogr.,* vol. 220, p. 142, 2005.
182. *K. Hofmann, B. Albert, Z. Krystallogr.* Suppl., vol. 18, p. 88, 2001.
183. *L. Zhang, Z. Ding, G. Zhang, J. Wuhan,* Univ. (Nat. Sci. Ed.), vol. 4, p. 75, 1987.
184. *L. Zhang, Z. Ding, G. Zhang,* Chem. J. Chin. Univ., vol. 7, p. 877, 1986.

185. *P. Hu, L. Zhang, X. Liu, Z. Tan, G. Zhang,* Chem. J. Chin. Univ., vol. 9, p. 954, 1988.

186. *G. Zhang, H. Xiong, L. Zhang, Chin. J. Appl.* Chem., vol. 1(5), p. 40, 1984.

187. *P. Hu, L. Zhang,* J. Chin Rare Earth. Soc., p. 301, 1990.

188. *N.N. Greenwood and I.A. McGinnety* Chem. Commun, 331, 1965.

189. *J.P. White, S.G. Shore,* Inorg. Chem., vol. 31, p. 2756, 1992.

190. *H. Itoh, Y. Tsuzuki, T. Yogo, S. Naka,* Mater. Res. Bull., vol. 22, p. 1259, 1987.

191. *Е.Н. Малинина, Солнцев, Л.А. Бутман, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 15, с. 1039, 1989.

192. *Орлова, Л.В. Гоева, В.Л. Лагун, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 41, с. 393, 1996.

193. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, Л.В. Гоева,* Координц. химия, т. 7, с. 1331, 1981.

194. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, З.М. Алиханова, Е.Г. Ипполитов,* Журн. неорган. химии, т. 26, с. 15, 1981.

195. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, Е.Г. Ипполитов,* Ж. координ. химии, т. 7, с. 1331, 1981.

196. *Ю.Н. Михайлов, А.С. Канищева, Л.А. Земскова, В.Е. Мистрюхов, Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 2343, 1982.

197. *Yu. N. Shevchenko, V.A. Logvinenko, N.I. Yashina, E.A. Pisarev, G.V. Gavrilona, J. Therm.* Anal., vol. 30, p. 365, 1985.

198. *Ю.Л. Гафт, Ю.А. Устынюк, А.А. Борисенко, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 28, с. 2234, 1983.

199. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 52, с. 854, 2007.

200. *А.М. Орлова, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, С.В. Катцер, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 41, с. 1856, 1996.

201. *X. Yang, C.D. Knobler, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 115, p. 4904, 1993.

202. *X. Yang, C.D. Knobler, Z. Zheng, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 116, p. 7142, 1994.

203. *Ю.Л. Гафт, Кузнецов, Л.М. Сукова,* Журн. неорган. химии, т. 28, с. 89, 1983.

204. *А.Г. Каюмов, К.А. Солнцев, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 35, с. 985, 1990.

205. *А.Г. Каюмов, Л.В. Гоева, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 680, 1988.

206. *А.Г. Каюмов, К.А. Солнцев, Л.В. Гоева и др.,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 1771, 1988.

207. *L. Zhang, Y. Huang, X. Chen, J. He, J. Chem. J. Chin.* Univ., vol. 6, p. 872, 1985.

208. *L. Zhang, X. Chen, E. Li. J. He, J. Chin.. J. Org.* Chem. p. 446, 1984.

209. *А.Г. Каюмов, К.А. Солнцев, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов, О.Г. Эллерт,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 1003, 1988.

210. *А.Г. Каюмов, А.Б. Якушев, К.А. Солнцев и др.,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 2587, 1988.

211. *L. Zhang, P. Xu, G. Zhang, Chin. J. Org.* Chem. p. 277, 1983.

212. *М.В. Бушуев, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков, В.А. Варнек, Л.А. Шелудякова, В.В. Волков, С.В. Ларионов,* Координац. химия, т. 34, с. 190, 2008.

213. *T.B. Yisgedu, X. Chen, H.K. Lingam, Z. Huang, E.A. Meyer, S.G. Shore, J.-C. Zhao,* Acta Crystallogr. Sect. C. Cryst. Struct. Commun., vol. 66, m1, 2010.

214. *Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 36, с. 1361, 1991.

215. *K. Hofmann, B. Albert,* Ztschr. Naturforsch B: Chem. Sci., bd. 55, s. 499, 2000.

216. *S. Chitsaz, H. Folkepts, J. Grebe, T. Gröb, K. Harms, W. Hiller, N. Krieger, W. Massa, J. Merle, M. Möhlen, B. Numuller, K. Dehnicke, Z. Anorg.* Allg. Chem., bd. 626, s. 775, 2000.

217. *Е.А. Малинина, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 27, с. 373, 2001.

218. *Е.А. Ильинчик, М.К. Дроздова, О.П. Юрьева, К.Г. Михайлов, В.В. Волков,* Журн. неорган. химии, т. 54, с. 1866, 2009.

219. *I.N. Polyakova, V.N. Mustyatsa, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kusnetsov,* Crystallogr. Rep., vol. 49, p. 767, 2004.

220. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 53, с. 197, 2008.

221. *T.L. Heying,* Naar-Colin, Inorg. Chem., vol. 3, p. 282, 1964.

222. *G. Zhang, H. Zhu, Q. Ding,* Chem. J. Chinese Univ., vol. 3, p. 351, 1982.

223. *G. Zhang, H. Zhu, Q. Ding,* Chim. J. Appl. Chem., vol. 2(1), p. 70, 1985.

224. *E.S. Shubina, I.A. Tikhonova, E.V. Bakhmutova, F.M. Dolgushin, M.Yu. Antipin et al.,* Chem. Eur. J., vol. 7, p. 3783, 2000.

225. *Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, С.В. Иванов, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 18, с. 329, 1992.

226. *D. Zhao, Z. Shan, J. Song, G. Zhang, Chem. J. Chinese* Univ., vol. 4, p. 93, 1983.

227. *Ю.Н. Шевченко, Н.И. Яшина, О.З. Маркова, М.А. Порай-Кошиц, С.В. Кацер,* Журн. общей химии, т. 66, с. 1195, 1996

Глава 2
Геометрия и пространственное строение полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12)

Проблема молекулярной и кристаллической структуры бороводородных соединений и, в особенности, строения боргидрид-анионов возникла практически сразу после их открытия А. Штоком в 1914г. [1]. Как уже отмечалось ранее, несмотря на способность бора к образованию одномерных, двухмерных и трёхмерных структур, состоящих только из атомов бора (рис. В.1) в значительной степени аналогичную углероду, принципы организации борных структур, принципы образования химической связи и строение бинарных соединений бора и водорода принципиально разнятся с таковыми для углерода и водорода.

Нейтральные бинарные бороводороды отличаются от алканов высокой реакционной способностью, требующей во многих случаях применения специальной техники для работы с ними. Нейтральные бораны, борановые анионы и карбораны можно рассматривать как кластерные соединения, в том смысле, как это было определено Коттоном [2]. Действительно, в полном соответствии с данным определением они содержат ограниченную группу (остов, каркас или скелет) атомов, связанных между собой прямыми и непосредственными связями или, по крайней мере, в значительной степени имеющих непосредственно химическое связывание между собой, даже если имеются другие атомы, тесно ассоциированные с кластером. Ключевым в этом определении является понятие «непосредственной связи».

Исследование химической связи и структуры в диборане B_2H_6 было первым шагом в концепции «протонированной двойной связи», впервые предложенной Питцером в 1945г. [3]. Последующие работы Липскома и сотр. [4] привели в 1954 г. к концепции трёхцентровых двухэлектронных (3c2e) связей (рис. В.2).

Именно наличие трёхцентровых (3c) связей является основной особенностью, отличающей характер химического связывания в пространственных (3D) бороводородах от (2D) планарных углеводородных структур. Углублённое рассмотрение особенностей химических связей в $B_nH_n^{2-}$ анионах будет представлено в главе 3. Однако, учитывая ключевую роль концепции 3c2e связей в химии бороводородов и тесную взаимосвязь между молекулярным и электронным строением соответствующих анионов, мы считаем необходимым для обсуждения структурных особенностей ввести основы данной концепции в настоящей главе. В 3c2e связи три атома бора обеспечивают три АО по одной от каждого атома бора. Эти АО при взаимодействии образуют три МО – одну связывающую МО и две разрыхляющие, так что два электрона могут заполнить одну связывающую МО, давая 3c2e связь. Если n АО взаимодействуют с образованием только 3c2e связей, то они образуют только n/3 связывающих МО, которые могут принять 2n/3 электронов. Таким образом, 3c2e связывание присутствует в т. н. «электрондефицитных» соединениях, в которых связывающих электронов меньше, чем АО, или, иными словами, больше валентных орбиталей, чем валентных электронов. Электрондефицитные соединения бы-

вают двух типов: первый включает только 2c2e связи и оставляет атомы бора координационно ненасыщенными, т. е. они могут выступать в роли акцепторов электронов, как например, BR_3 (R-органический радикал) и BX_3 (X-атомы галогенов). Второй тип электрондефицитных соединений включает многоцентровое связывание, причём многоцентровые связи могут быть не только 3c2e, но и 4c2e и т. д. вплоть до 12c2e МО в *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$. В анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ на каждую из 12 BH-групп приходится 1/6 отрицательного заряда. В октаэдрическом $B_6H_6^{2-}$ – 2/6 отрицательного заряда. Во всех других, менее симметричных дельтаэдрах, содержащих 5к, 4к и 3к вершины BH (к – координационное число), распределение заряда по вершинам таково: для 3к-3/6e, 4к-2/6e и 5к-1/6e, независимо от размера и формы дельтаэдра. Общий заряд на каждом *клозо*-полиэдре $B_nH_n^{2-}$ всегда суммируется, например, 12/6e=2e.

В 50-60-е годы основной идеей строения полиэдрических бороводородов была идея, высказанная Липскомом: все полиэдрические бороводородные системы имеют структуры, напоминающие фрагменты правильного икосаэдра (кроме $B_6H_6^{2-}$ с октаэдрической структурой). Дальнейшие теоретические работы Липскома и сотр. [4-7] привели к топологическим моделям для структур всех известных бороводородов, в которых 3c2e связи B-H-B и B-B-B являются ключевыми строительными блоками (рис. 2.1).

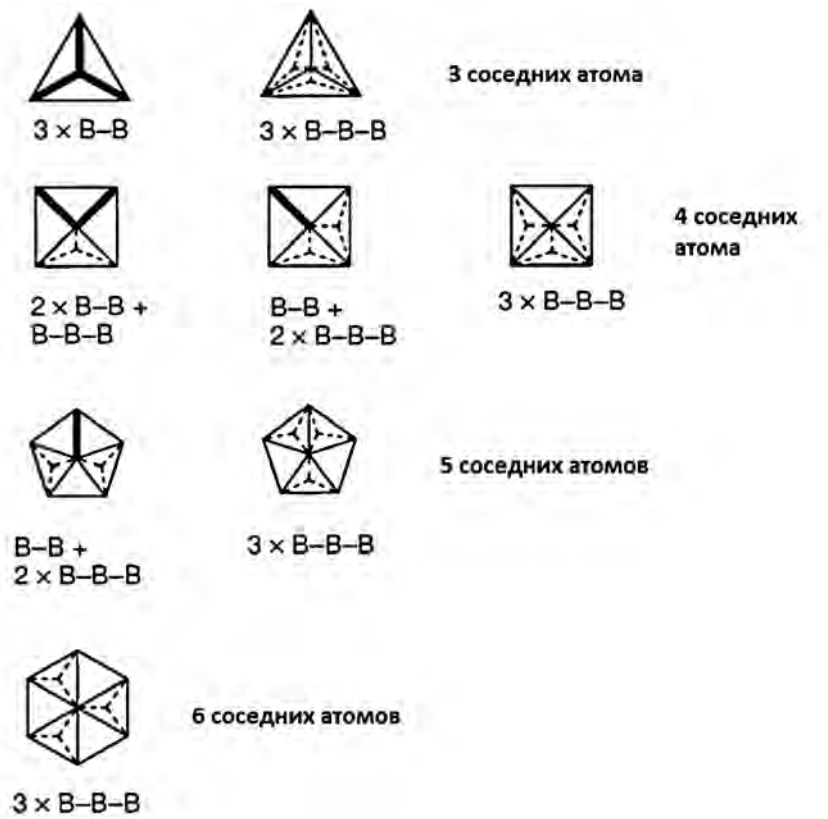


Рис. 2.1. Возможные структуры Кекуле при различном числе соседних атомов. Жирными линиями показаны 2c-2e B-B связи, пунктирными – 3c-2e B-B-B

Идея о дельтаэдрическом строении анионов $B_nH_n^{2-}$ принадлежит Уильямсу [8]. Он скорректировал основные положения Липскома в основополагающей работе, охватывающей «наиболее сферические» дельтаэдрические структуры, систематизировал полиэдрические борановые и карборановые соединения по трём структурным типам: *клозо-, нидо- и арахно*-структурам (рис. В.3).

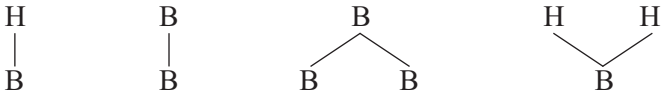
К *клозо*- структурам (замкнутым структурам в виде выпуклых полиэдров, имеющих только треугольные грани) относятся борановые анионы $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) или изоэлектронные им карбораны $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n$ (n=5-12) (табл. 1).

Таблица 1. Изоэлектронные серии полиэдрических структур

$B_nH_n^{2-}$	$CB_{n-1}H_n^-$	$C_2B_{n-2}H_n$
$B_6H_6^{2-}$	$CB_5H_6^-$	$C_2B_4H_6$
$B_7H_7^{2-}$	-	$C_2B_5H_7$
$B_8H_8^{2-}$	-	$C_2B_6H_8$
$B_9H_9^{2-}$	-	$C_2B_7H_9$
$B_{10}H_{10}^{2-}$	$CB_9H_{10}^-$	$C_2B_8H_{10}$
$B_{11}H_{11}^{2-}$	$CB_{10}H_{11}^-$	$C_2B_9H_{11}$
$B_{12}H_{12}^{2-}$	$CB_{11}H_{12}^-$	$C_2B_{10}H_{12}$

В основе топологии рассматриваемых анионов лежат замкнутые полиэдры с треугольными гранями (дельтаэдры), в вершинах которых располагаются атомы бора и гетероатомы. Эти замкнутые полиэдры являются ключевыми и для остальных структурных типов, которые можно произвести от *клозо*-структур: в случае *нидо*- структур остаётся незаполненной одна вершина полиэдра, а в *арахно*-структуре – две вершины, что в обоих случаях ведёт к появлению четырёхугольных граней. Позиции атомов водорода в *клозо*-структурах определяются легко – связи B-H и C-H лежат на прямых, проходящих через центр полиэдра и его вершины, их обычно называют экзо-полиэдрическими связями. В *нидо*- и *арахно*- структурах положение атома водорода более сложное. Соединения, содержащие борные дельтаэдры, как анионы $B_nH_n^{2-}$, так и изоэлектронные или карбораны $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n$, а также бориды металлов, содержащие борные дельтаэдры, характеризуются необычной стабильностью по сравнению с реакционно-активными и часто нестабильными нейтральными гидридами бора. Соединения с борными икосаэдрами являются наиболее стабильными, как, например, икосаэдрический анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ устойчив, в зависимости от природы катиона, по крайней мере, до 600-800^{0}C. Вдобавок он относится к малотоксичным веществам (если катион не токсичен). Весьма стабильными являются также бориды металлов и элементарный бор, имеющие икосаэдрическую структуру.

Многообразие структур полиэдрических борных и бороводородных анионов обуславливается различными сочетаниями небольшого числа фрагментов, из которых они построены. Комбинации из атомов бора и водорода определяются особенностями строения электронной оболочки атома бора, обладающего четырьмя АО и тремя валентными электронами, и в отсутствие донорных атомов создаются условия для образования связей:



Дельтаэдр, как было установлено Уильямсом, является наиболее предпочтительным фрагментом построения полиэдрических бороводородных структур, так как это обеспечивает максимальное перекрывание АО с образованием 3с2е связей В-В-В и максимальную делокализацию электронов в полиэдрах, стабилизируя тем самым полиэдрическую систему в целом. Именно дельтаэдрическая структура обеспечивает полиэдрическим бороводородам наиболее равномерное, наиболее сферическое и наиболее однородное расположение вершин.

В дополнение Уильямс показал, что потеря борных вершин у этих наиболее симметричных полиэдрических дельтаэдров приводит к структурам известных бороводородов B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}. Так, *нидо*-бороводороды B_nH_{n+4} можно рассматривать как производные $B_{n+1}H_{n+1}^{2-}$ при потере вершины с наивысшим координационным числом. Подобным же образом *арахно*-бороводороды B_nH_{n+6} – как структуры $B_{n+2}H_{n+2}^{2-}$. Таким образом, Уильямс впервые установил соотношения между *клозо*-($B_nH_n^{2-}$), *нидо*-(B_nH_{n+4}) и *арахно*-(B_nH_{n+2}) структурами полиэдрических бороводородов, которые являются ключевым аспектом для полиэдрических бороводородов, в значительной степени определяющим многие их свойства.

Для этих классов соединений плодотворными оказались также работы Лонге-Хиггинса [9] и Лонге-Хиггинса и Робертса [10] по МО расчётам полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$. Нужно отметить, что до их работ *клозо*-структуры были предсказаны Липскомом и сотр. на основании электронных требований к B_6H_6 и $B_{12}H_{12}$ с учётом реального существования таких борных остовов B_6 и B_{12} в боридах, карбиде бора и элементарном боре. Лонге-Хиггинс и Робертс на основании МО расчётов показали, что наиболее стабильные замкнутые (*клозо*-системы) могут существовать при полном заполнении электронами всех (n+1) связывающих МО, поэтому стабильными должны быть только анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Их расчёты показали, что ион B_6^{2-} обладает замкнутой стабильной системой и что икосаэдр B_{12} имеет 13 связывающих МО (которые впоследствии будут названы «скелетными МО») дополнительно к 12 внешним эквивалентным МО. Для полного заполнения 13 МО требуется 26 электронов, в то время как у нейтральной структуры $B_{12}H_{12}$ имеется только 24 электрона. Отсюда и возникает стабильный дианион $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Важный основополагающий вклад в систематизацию полиэдрических бороводородных структур был сделан Уэйдом [11-13]. Он уточнил топологический подход Липскома по отношению к полиэдрическим бороводородным анионам $B_nH_n^{2-}$, а именно:

1. Каждый атом бора в борном остове участвует в трёх каркасных связях. Четвёртая связь бора используется для образования экзо-полиэдрической связи с водородом.
2. Каждый контакт между связанными атомами бора в остове, т. е. каждое ребро полиэдра B_n, должно быть либо 2с2е связью В-В вдоль

ребра, либо результатом двух 3c2e связей, примыкающих к нему, либо одной 3c примыкающей связью .

3. Два атома бора не могут быть одновременно связаны друг с другом 2c BB связью и одной или двумя 3c BBB связями, так как такой фрагмент требует слишком близкого расположения атомных орбиталей, вовлекаемых в связывание, что будет означать более высокую концентрацию электронного заряда около одного ребра полиэдра, чем это приемлемо в таких системах, которые обычно содержат меньшее число остовных электронных пар [(n+1) пары для систем $B_nH_n^{2-}$], чем полиэдральные ребра [3(n-2) для n- вершинных полиэдров].
4. Перекрёстные взаимодействия на расстояниях больше, чем ребро полиэдра, рассматриваются как несвязывающие.
5. Если индивидуальная схема связей не удовлетворяет симметрии полиэдра в вопросе (в общем случае) резонанса между всеми возможными формами, то она нуждается в пересмотре.

Такая концепция (особенно её третье положение) вносит определённые ограничения на комбинации 2c2e B-B и 3c2e B-B-B связей, а именно для вершин с к.ч.=3 возможны только три 2c2e B-B связи вдоль полиэдрических рёбер или три 3c2e B-B-B связи в полиэдрических гранях. Для вершин с к.ч.=4, по крайней мере, одна 3c2e B-B-B связь должна встречаться у вершины, так как нет достаточного количества орбиталей для образования только рёбер вершины с к.ч.=4. Для вершины с к.ч.=5, как минимум, две 3c2e B-B-B связи должны быть у каждой вершины и, наконец, для вершин с к.ч.=6 все три внутренние связи должны быть 3c2e B-B-B связями. О'Нейл и Уэйд рассмотрели также вероятность существования дельтаэдрических структур, изоэлектронных и изолобальных B_nH_n, которые могут быть либо нейтральными (типа B_nX_n, X-галоген) [14], либо иметь заряд 2- (типа $B_nH_n^{2-}$) или изолобальные изоэлектронные $B_nH_n^{4-}$ типа $[(C_5H_5)_4Ni_4B_4H_4]$ [32]. Рассмотрены два критерия существования таких дельтаэдрических структур:

1. Способность удовлетворительно представить структуры типа Кекуле с использованием 2c2e и 3c2e связей.
2. Наличие вырожденных ВЗМО и НСМО, причём этот критерий относится к полиэдрической конфигурации $B_nH_n^{2-}$. Таким образом, требования наличия невырожденных ВЗМО для нейтральных B_nH_n и невырожденных НСМО для $B_nH_n^{4-}$ также приводят к замкнутой конфигурации.

Уэйд показал, что установленные Уильямсом структурные соотношения связаны с числом валентных электронов, обеспечивающих химическое связывание в борном остове в боранах (скелетное связывание). Так, депротонирование всех мостиковых атомов водорода в соответствующих сериях боранов $B_nH_n^{2-}$, $B_{n-1}H_{(n-1)+4}$, $B_{n-2}H_{(n-2)+6}$ приводит к ионам $B_nH_n^{2-}$, $B_{n-1}H_{(n-1)}^{4-}$, $B_{n-2}H_{(n-2)}^{6-}$, которые, как видно, имеют одинаковое число остовных электронных пар (n+1), что соответствует 2n+2 остовных электронов. Таким образом, он установил связи между *клозо*-$B_nH_n^{2-}$, *нидо*-$B_{n-1}H_{(n-1)}^{4-}$ и *арахно* $B_{n-2}H_{(n-2)}^{6-}$ рядами. Наличие «наиболее сферических» дельтаэдрических структур во всех системах говорит о том, что они являются наиболее стабильными частицами в химии боранов, подобно планарному бензольному кольцу в химии ароматических углеводородов. Уэйд

показал, что *клозо-, нидо-* и *арахно*-структуры родственны, потому что они используют одинаковое число связывающих молекулярных орбиталей в борном остове.

Рудольф и Претцер [15, 16] предприняли первую попытку обосновать структурные и электронные соотношения, предложенные Уильямсом и Уэйдом, с использованием полуэмпирических методов МО.

Мингос [17-19] объединил все эти идеи в концепцию каркасных (остовных) электронных пар в полиэдрах, которая позволила простым путём проанализировать структурное многообразие полиядерных молекул. В последующем эта концепция была распространена на карбораны и кластеры металлов. Учитывая основополагающие работы Уэйда и Мингоса в понимании электронных расчётов в полиэдрических молекулах и ионах, правила отнесения 2n+2 остовных (каркасных) электронов к дельтаэдрическим боранам и родственным *нидо-* и *арахно*-производным, а также к другим подобным полиэдрическим молекулам, включая определённые кластеры переходных металлов, называют «правила Уэйда – Мингоса» («правила Уэйда – Рудольфа – Мингоса»), хотя чаще всего упоминается только Уэйд. Концепции строения полиэдрических бороводородных структур прочно опираются на экспериментальные методы изучения структуры различными дифракционными методами, включая рентгеноструктурный анализ, ЯМР и ИК-спектроскопию и др.

Общность электронного строения и ряда свойств для бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ подтверждается как теоретическими расчётами, так и экспериментальными структурными и спектроскопическими данными. На рис. 2.2 приведена общая орбитальная диаграмма электронной структуры анионов $B_nH_n^{2-}$ [20-23], а на рис. 2.3 зависимость энергетической щели между НСМО и ВЗМО от размера полиэдров $B_nH_n^{2-}$ (n=5-12), а также для кластера B_n [20-23], характеризующей стабильность структур.

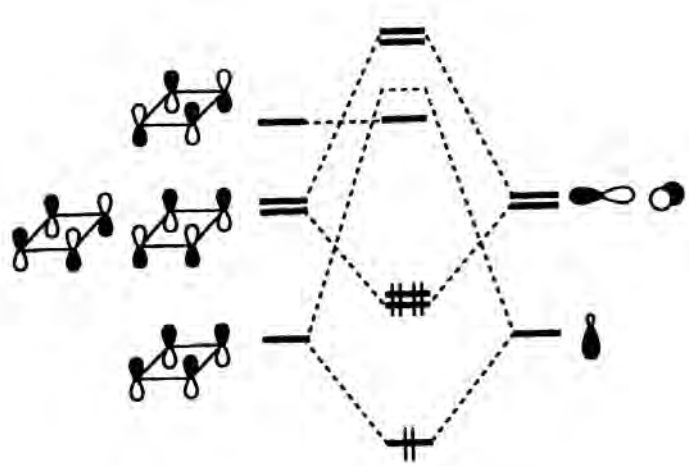


Рис. 2.2. Качественная диаграмма МО

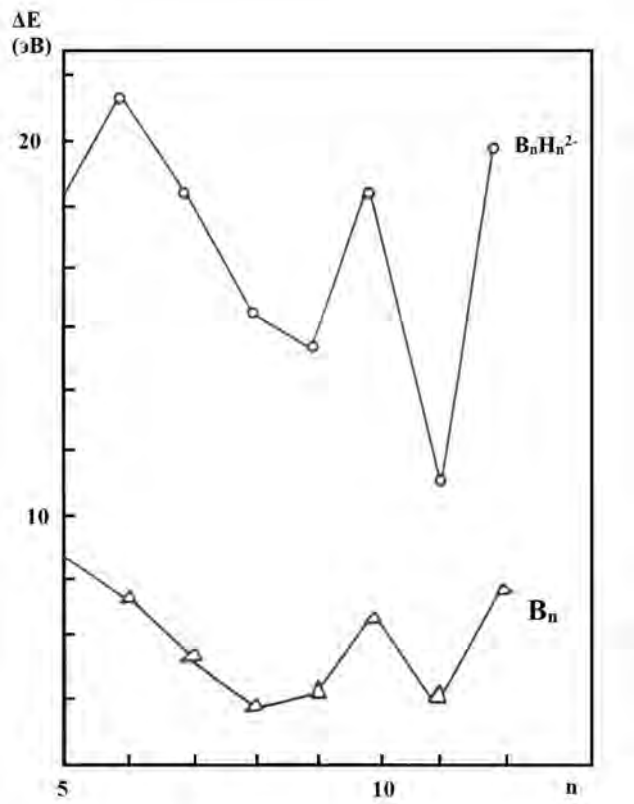


Рис. 2.3. Различие в энергиях НВМО и ВЗМО для $B_nH_n^{2-}$ и B_n

ИК-спектры $Cs_2B_nH_n$ (т=6-12) в Nujol, снятые при температуре жидкого азота, представлены на рис. 2.4. Спектры наиболее симметричных анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ детально изучены в [24-31, 33] и довольно просты для анализа. Охлаждение до низких температур имело только незначительное влияние на внешний вид спектров и свидетельствует о том, что жёсткость борных анионных каркасов и высокая симметрия катионов дают мало низкоэнергетических структурно-расширяющих мод, подлежащих замораживанию. Спектры показывают, что B-H валентные колебания имеют очень близкие энергии для всего ряда кластеров. Для менее симметричных анионов картина иная и более сложная.

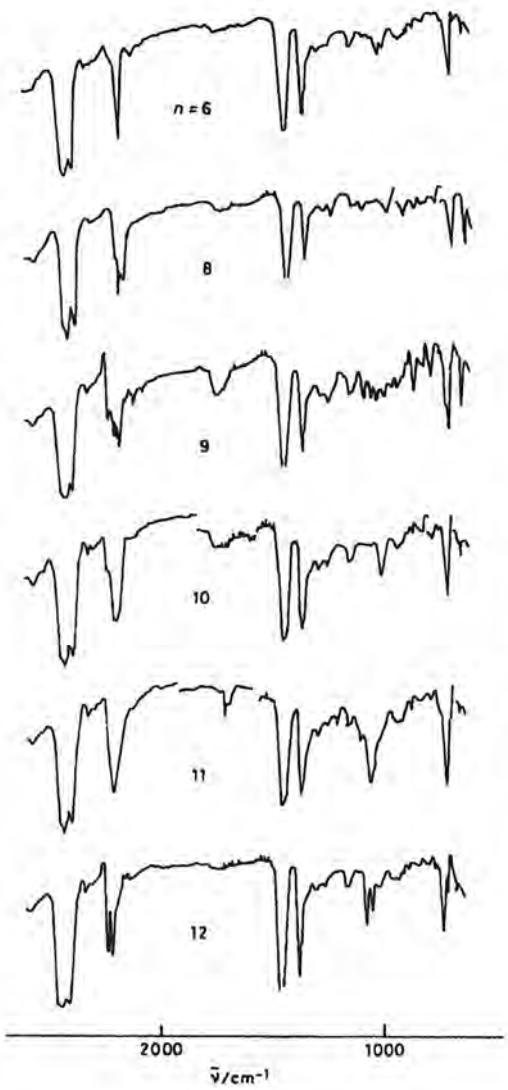


Рис. 2.4. ИК спектры соединений состава $Cs_2[B_nH_n]$, снятые при температуре жидкого азота

Экспериментальное определение методом РСА структур ряда гексаборидов металлов MB_6, выполненное Аллардом [34] и Полингом с Вайнбаумом [35] в 1930-40-е годы, показали наличие правильных октаэдров бора в гексаборидах. Эти работы были первой экспериментальной демонстрацией наличия замкнутых борных полиэдров в соединениях. Вторым экс-

периментальным указанием на полиэдрические структуры было наличие икосаэдрического B_{12} фрагмента в карбиде бора $B_{12}C_3$, кристаллическая структура которого впервые была сообщена Ждановым и Севастьяновым в 1941 г. [36].

$B_6H_6^{2-}$

Несмотря на то, что существование аниона $B_6H_6^{2-}$ с октаэдрической структурой было предсказано в 1954 г [10, 36], синтезирован он был в виде тетраметиламмониевой соли $[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$ 10 лет спустя [37], что можно объяснить сложными синтетическими проблемами, а именно использованием газообразного токсичного диборана, малыми выходами и относительной нестабильностью аниона $B_6H_6^{2-}$. Вместе с тем вскоре после его получения была определена кристаллическая структура $[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$ на не совсем совершенных кристаллах и на базе небольшого числа независимых рефлексов [38], с R-фактором 5,3%. Межатомные расстояния в борном октаэдре B-B 1,69±0,01Å, B-H 1,11±0,07Å, а в катионе C-N 1,48±0,01Å и C-H 0,99±0,04Å [39]. Более прецизионное исследование ряда солей $B_6H_6^{2-}$ с катионами K^+ и Cs^+ [40] было выполнено значительно позже, но это не изменило принципиально структуру $B_6H_6^{2-}$. Расшифровка структур $K_2B_6H_6$ и $Cs_2B_6H_6$ показала, что это типичные кубические кристаллы с пр. гр. Fm3m; анион $B_6H_6^{2-}$ ориентирован к катионам треугольными гранями. Катионы K^+ и Cs^+ находятся в центре куба, образовавшего октаэдрами $B_6H_6^{2-}$. Сам анион $B_6H_6^{2-}$ представляет собой правильный октаэдр (рис. 2.5).

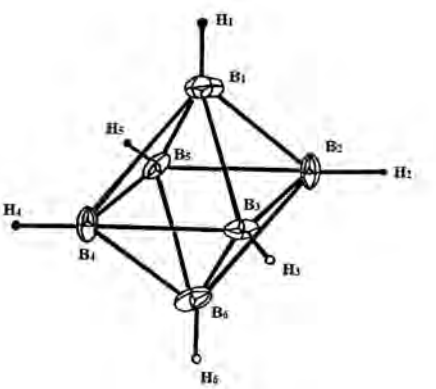


Рис. 2.5. Строение аниона $B_6H_6^{2-}$

Так, межатомные расстояния в этой работе: B-B 1,69; 1,72; 1,72 Å и для B-H 1,11 1,07 и 1,09 Å. В [41] обсуждается точность определения межатомных расстояний в $B_6H_6^{2-}$ методами РСА, ЯМР и нейтронной дифракции. Так, на поликристаллических образцах $Cs_2B_6H_6$ твердофазный ЯМР на ядрах ^{11}B, ^{133}Cs и ^{1}H при 1,88Т выявил тонкую структуру, обусловленную ^{11}B-^{1}H квадрупольными и дипольными взаимодействиями, которые позволили рассчитать B-H расстояние в 1,19 Å. Точность определения расстояний методом ЯМР-спектроскопии, как выше указано, приведена в [41]. Анион $B_6H_6^{2-}$ мо-

жет служить примером класса вдвойне октаэдрически структурированных систем, их колебательные спектры были исследованы и интерпретированы неоднократно [20, 24, 26] (рис. 2.6).

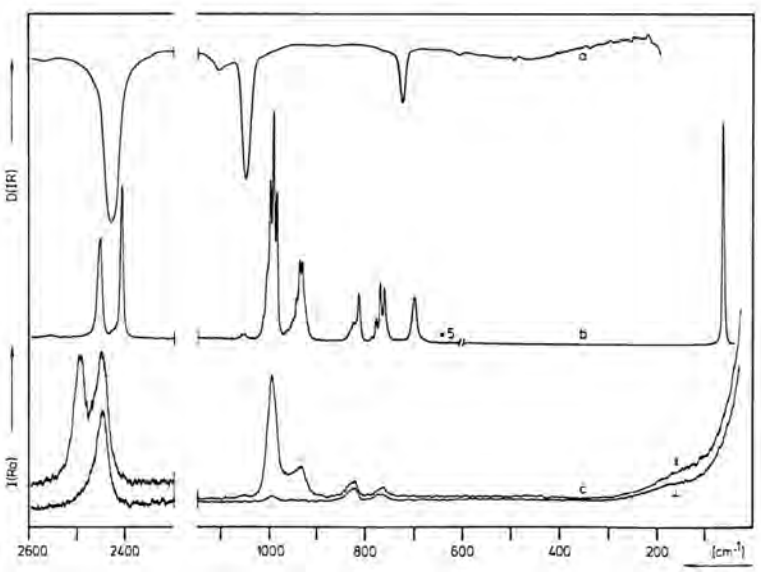


Рис. 2.6. (a) ИК спектр $Cs_2B_6H_6$; (b) КР спектр $Cs_2B_6H_6$; (c) КР-спектр $Na_2B_6H_6$ в воде в параллельном (II) и перпендикулярном (⊥) положениях поляризационных фильтров

Октаэдрическая структура $B_6H_6^{2-}$ чётко подтверждается колебательными спектрами. Для 6-атомного гомолептического аниона $B_6H_6^{2-}$ с точечной группой O_h нормальные моды колебательных трансформаций даются уравнением

$$\Gamma_{\text{ò}} = 2A_{1g} + 2E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + 2T_{2g} + 2T_{2u}$$

Для центросимметричных структур действует правило взаимного исключения и согласно правилам теоретико-группового отбора колебания с симметрией A_{1g}, E_g и $2T_{2g}$ Раман-активны, колебания с симметрией T_{1u} ИКС активны, а с симметрией T_{1g} и $2T_{2u}$ неактивны.

Вышеприведённое уравнение можно подразделить на два [42].

– Нормальные (в фазе) колебания
  $\Gamma_{\text{in-phase}} = A_{1g} + E_g + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$
– Нормальные (в анти-фазе) колебания
  $\Gamma_{\text{anti-phase}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$

Наивысшее спектральное разрешение исходного соединения достигается при низких температурах [43]. В этих условиях проявляется изотопный эффект, т. к. природный бор содержит два изотопа: ^{11}B с 80,22% и ^{10}B с 19,78% содержанием бора, соответственно. А отсюда в колебательных спектрах при 10К наблюдаются изотопные серии $[^{11}B_n{}^{10}B_{(6-n)}H_6]^{2-}$. Это позволило сделать

однозначное отнесение нормальных колебаний путём измерения конечных членов этой серии с $[^{11}B_6H_6]^{2-}$ (96% ^{11}B) и $[^{10}B_6H_6]^{2-}$ (92%^{10}B), которые были подготовлены с высоким изотопным обогащением [44]. Аналогичная картина наблюдается и для дейтерированных продуктов $Cs_2[^{11}B_6D_6]$ и $Cs_2[^{10}B_6D_6]$ [42], а также с протонированными соединениями $Cs_2[^{11}B_6H_6H^{fac}]$ [45].

В табл. 2 приведены расчётные силовые константы для $Cs_2B_6H_6$ [42]

Таблица 2. Расчётные силовые константы для $Cs_2B_6H_6$

Силовые константы		
f_d (BB)	1,75	мдин/Å
f_d (BH)	3,22	мдин/Å
f_a (BBB)	1,55	мдин Å/радиан^2
f_a (BBH)	0,24	мдин Å/радиан^2
$f_{\alpha\alpha}$ (BH/BBB)	-0,32	мдин/радиан
$f_{\alpha\alpha}$ (BB/BBH)	0,14	мдин/радиан

В ИК-спектрах соединений с анионом $B_6H_6^{2-}$, снятых в обычных условиях, полосы поглощения валентных колебаний связей B-H для всех *клозо*-гексаборатов щелочных металлов представляют собой симметричные одиночные линии и для разных катионов располагаются в интервале 2505-2425см$^{-1}$. Наблюдается закономерность в сдвиге полосы υ (B-H) в зависимости от поляризующего действия катиона. При переходе от Li^+ к Cs^+ она сдвигается от 2460 до 2425 см$^{-1}$, а силовые константы связей B-H изменяются от $3{,}28\cdot10^5$ до $3{,}19\cdot10^5$ дин/см. Для различных гидратных форм $Na_2B_6H_6\cdot nH_2O$ наблюдается сдвиг полосы υ (B-H) в сторону больших волновых чисел (от 2440 до 2505 см$^{-1}$) по мере удаления молекул воды, т. е. по мере усиления поляризующего влияния катиона Na^+на анион $B_6H_6^{2-}$ за счёт ослабления экранирующего действия воды. Простота ИК спектров указывает на эквивалентность связей B-H и B-B-B в анионе $B_6H_6^{2-}$, что является отражением эквивалентности всех атомов бора в октаэдрическом борном остове. Следует ещё раз отметить, что положение полосы υ (B-H) в анионе $B_6H_6^{2-}$в отличие от аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ сильно зависит от катиона и его окружения. Это, возможно, является экспериментальным доказательством расчётных данных, согласно которым электронная плотность у $B_6H_6^{2-}$ (в отличие от $B_{12}H_{12}^{2-}$) значительна на поверхности полиэдра (рис. 8, гл. 3) [22].

В [46] проведено детальное исследование квадрупольных и дипольных взаимодействий в поликристаллическом $Cs_2B_6H_6$ на основе параметров ЯМР ^1H, ^{11}B и ^{133}Cs. Спектр ЯМР ^{11}B (12МГц) поликристаллического образца $Cs_2B_6H_6$ при 20^0C представляет собой триплет дублетов (рис. 2.7), причём триплет состоит из центральной компоненты и двух сателлитов, обусловленных квадрупольным взаимодействием первого порядка.

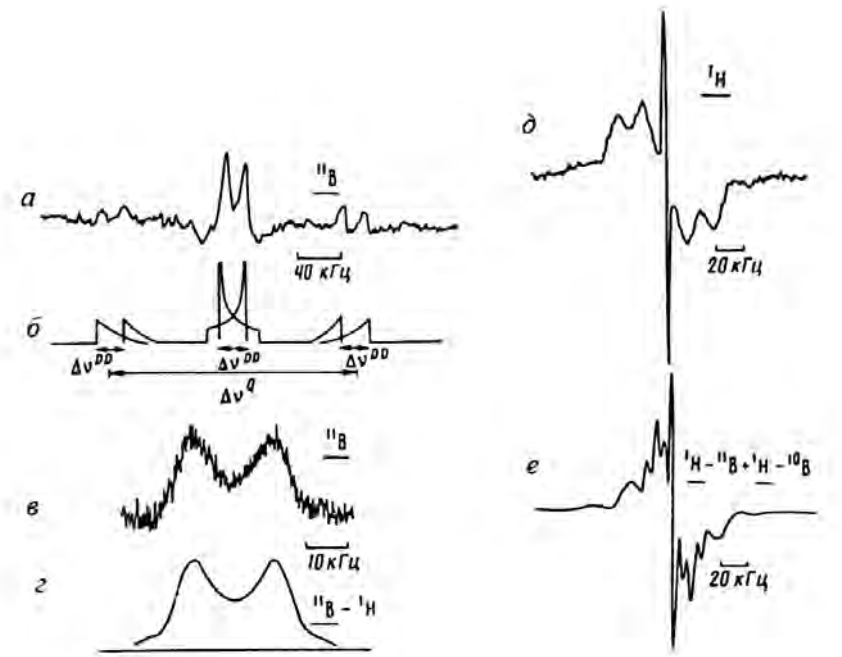


Рис. 2.7. *Слева* – спектры ЯМР ^{11}B поликристаллического образца $Cs_2B_6H_6$: *а* – производная сигнала дисперсии ЯМР ^{11}B; *б* – схема спектра ЯМР ^{11}B, обусловленного квадрупольным взаимодействием первого порядка и диполь-дипольными ^{11}B – ^{1}H; *в* – спектр поглощения ЯМР ^{11}B; *г* – рассчитанная центральная линия спектра ЯМР ^{11}B с учётом диполь-дипольного взаимодействия изолированных пар {^{11}B, ^{1}H}; свёртка с гауссовой функцией, отклонение от экспериментального спектра 7%, оптимизированные параметры $\Delta\nu^{DD}$ = 22,8 ± 2,0 кГц, $\beta_Г$ = 4,2 ± 0,2 кГц, r_{BH} = 1,19 ± 0,03Å.
Справа – спектры ЯМР ^{1}H поликристаллического образца $Cs_2B_6H_6$ в виде производной сигнала поглощения: *д* – экспериментальный спектр ЯМР ^{1}H (15 МГц) при 20°С; частота модуляции 35 Гц, амплитуда модуляции 2 Гс, постоянная времени 30 с, время развёртки 100 Гс, *е* – рассчитанный спектр ^{1}H как сумма спектров, обусловленных диполь-дипольными взаимодействиями ^{11}B – ^{1}H и ^{10}B – ^{1}H; оптимизированные параметры $\Delta\nu^{DD}$ = 21,3 ± 2,2 кГц, r_{BH} = 1,22 ± 0,06, $\beta_Г(^{11}B)$ = 9,0 кГц, $\beta_Г(^{10}B)$ = 2,9 кГц, свёртка с гауссовыми функциями.

Дублетное расщепление центральной компоненты и сателлитов на одну и ту же величину $D\upsilon^{DD}$ определяется диполь-дипольным гетероядерным взаимодействием ^{11}B-^{1}H в анионе $B_6H_6^{2-}$ (пейковский дублет). Кроме того, в спектре ЯМР ^{1}H (15 МГц) также обнаружена мультиплетная структура, обусловленная гетероядерными дипольными взаимодействиями протона с изотопами ^{11}B и ^{10}B в анионе $B_6H_6^{2-}$. Спектр ^{133}Cs (8,4 МГц) представляет собой одинокую линию с шириной на полувысоте 2 кГц и химическим сдвигом 350±10 м.д. в слабое поле относительно сигнала насыщенного водного раствора CsCl. Отсутствие тонкой структуры в спектре ^{133}Cs свидетельствует о высокой симметрии позиций ионов цезия, что согласуется со структурными данными. Реэкранирование ядер цезия в поликристалли-

ческом $Cs_2B_6H_6$, по-видимому, обусловлено парамагнитной составляющей константы экранирования и свидетельствует о существенном перекрывании электронных оболочек катионов Cs^+ и анионов $B_6H_6^{2-}$ в кристаллической решётке. Видимо, атом цезия образует четырехцентровую связь с тремя атомами бора одной грани октаэдрического борного остова, подобно тому, как это имеет место для одного протона в $B_6H_7^{2-}$ [47]. Авторами дан механизм расчёта спектра ЯМР ^{11}B и ^1H для $B_6H_6^{2-}$ в кристаллической решётке и вычислено значение межъядерного расстояния B-H в $B_6H_6^{2-}$. Проведено также сравнение этой величины с данными других авторов в таблице 3.

Таблица 3. Межъядерное B-H расстояние (r_{BH}, Å) в анионе $B_6H_6^{2-}$ по данным различных методов

Соединение	r_{BH}, Å	Метод	Литература
$B_6H_6^{2-}$	1,16	MNDO	[23]
	1,16	ab initio	[23]
	1,196	SCF WF	[38]
$[(CH_3N]_2B_6H_6$	1,11±0,07	РСА	[200]
$K_2B_6H_6$	1,07±0,02	РСА	[200]
$Cs_2B_6H_6$	1,09±0,09	РСА	[46]
	1,19 (1,11*)±0,03	ЯМР ^{11}B	[259]
	1,22 (1,14*)±0,06	ЯМР ^1H	[259]

**Численные значения r_{BH} получены из соотношения $r_{BH} = 0{,}934 \cdot r$ [48] и соответствуют равновесным межъядерным расстояниям с учётом колебаний ядер.*

Как видно из таблицы, значения, полученные методом ЯМР, превышают значения, полученные методом РСА, что можно объяснить тем, что РСА определяет координаты центров тяжести электронных оболочек атомов, которые для лёгких атомов могут отличаться от координат ядер. Приведённый в [48] анализ показал, что точность определения расстояний методом ЯМР сопоставима с методом нейтронографии, хотя колебания ядер в кристаллах по-разному проявляются в нейтронографии и в экспериментах ЯМР.

Что касается физико-химических свойств соединений, содержащих полиэдрический анион $B_6H_6^{2-}$, то все известные из литературы *клозо*-гексабораты стабильны на воздухе, в нейтральных и щелочных водных растворах при комнатной температуре. Основные физико-химические характеристики ряда достаточно хорошо изученных гексаборатов приведены в таблице 4 [23, 27, 29]. Растворимость в воде главным образом определяется совокупностью факторов, в том числе и соотношением размеров катиона и аниона. Во всех случаях она, в общем, уменьшается от солей лития к солям цезия и от солей тетраметиламмония к солям тетрафенилфосфония. Следует отметить, что в отличие от аналогичных солей высших полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ с n=9-12 растворимость в воде $[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$ выше растворимости $K_2B_6H_6$, $Rb_2B_6H_6$ и $Cs_2B_6H_6$. Гексабораты тетраметиламмония и тетрафенилфосфония относятся к очень малорастворимым соединениям – их произведения растворимости при 25^0C составляют, соответственно, $6{,}1 \cdot 10^{-11}$ и $5{,}3 \cdot 10^{-15}$.

Таблица 4. Физико-химические свойства гексаборатов

Соединение	Плотность г/см^3	Растворимость		Температура начала разложения, ^{0}C	Полосы поглощения·, см$^{-1}$ (интенсивность)
		Вычислена г/100г H_2O	Найдена ммоль/ 100г H_2O		
$Li_2B_6H_6 \cdot 7H_2O$	1,27	150,6	730,8	180	3440(с), 2460(с), 1640(ср), 1070(сл), 550(ср)
$Na_2B_6H_6$	1,40	25,2	215,7	635	2505(с), 1060(сл), 730 (сл), 500(сл)
$Na_2B_6H_6 \cdot 2H_2O$	1,33	33,3	217,7		3540(с), 3500(с), 3470(с), 3400(с), 2455(с), 2380(пл), 1655(с), 1625(с), 1055(ср)
$Na_2B_6H_6 \cdot 5H_2O$		45,4	219,4		3520(с), 3450(с), 3390(с), 3320(ср), 2440(с), 1640(ср), 1620(ср), 1060(сл), 620(ср), 480 (ср)
$K_2B_6H_6$	1,46	1,6	10,4	801	2455(с), 2385(пл), 1065(сл), 735(сл)
$Rb_2B_6H_6$	2,18	1,5	6,0	809	2435(с), 2350(пл), 1050(ср), 730(сл)
$Cs_2B_6H_6$	2,59	1,1	3,4	824	2425(с), 2355(пл), 1050(ср), 730(сл)
$[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$	0,88	11,8	54,0	188	3010(ср), 2430(с), 1500(ср), 1300(сл), 1040(сл), 955(ср), 945(пл), 875(сл), 730(сл), 620(сл), 470(сл)
$[(C_4H_9)_4N]_2B_6H_6$	0,91	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	245	2525(сл), 2505(пл), 1165(пл), 1145(сл), 1105(сл), 1065(сл), 1030(сл), 980(сл), 940(сл), 920(сл), 890(сл), 880(сл), 820(сл), 800(сл), 785(сл), 735(сл)
$[(C_6H_5)_4P]_2B_6H_6$	1,18	$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	302	3070(сл), 2550(сл), 2530(с), 2520(с), 1840(сл), 1500(ср), 1190(сл), 1170(сл), 1110(с), 1070(сл), 1025(сл), 1000(ср), 950(сл), 930(сл), 830(сл), 760(ср), 750(ср), 730(с), 720(с), 695(с), 620(сл), 530(с), 450(сл)

Растворимость *клозо*-гексаборатов в полярных органических растворителях убывает в ряду $L^+ – Cs^+$. Так, литиевая соль хорошо растворима в ацетоне, низших спиртах, тетрагидрофуране. Соль $Na_2B_6H_6$ умеренно растворима в этих растворителях, калиевая соль растворима лишь в метаноле и этаноле, а $K_2B_6H_6$ и $Cs_2B_6H_6$ практически нерастворимы в органических растворителях. По растворимости гексаборат тетраметиламмония и тетрафе-

нифосфония близки к гексаборатам тяжёлых щелочных металлов. В частности, $[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$ растворима лишь в кипящем метаноле, а $[(C_6H_5)_4P]_2B_6H_6$ умеренно растворима в ацетоне, диметилформамиде и ацетонитриле. В этом отношении от них резко отличается $[(C_4H_9)_4N]_2B_6H_6$, которая хорошо растворима в CH_3CN, ТГФ, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, ДМФА, ДМСО, ацетоне, диглиме, метаноле, этаноле. Все полученные гексабораты малорастворимы в неполярных растворителях CCl_4, C_6H_6, C_6H_{12}, 1,4-диоксане. Следует отметить, что гексабораты лития и натрия выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов, остальные – безводные. Для гексаборатов натрия установлено два гидрата (с двумя и пятью молекулами воды), а также получена безводная $Na_2B_6H_6$.

Плотность гексаборатов определяется методом флотации в смесях гексан-четырёххлористый углерод. В ряду солей щелочных металлов и органических катионов с $B_6H_6^{2-}$ плотность уменьшается с уменьшением размеров катиона [27]. Гексабораты щелочных металлов устойчивы в щелочной среде, в нейтральной среде, $M_2B_6H_6$ с M^+=K^+ - Cs^+ устойчивы вплоть до кипения, гексаборат натрия начинает гидролизоваться при нагревании, а гексаборат $Li_2B_6H_6$ гидролизуется уже при комнатной температуре. В кислой среде уже при pH=4 и комнатной температуре гексабораты гидролизуются. Гидролиз гексаборатов в значительной степени инициируется наличием в растворе низших бороводородных частиц, например, BH_4^-, $B_3H_8^-$.

Дегидратация гидратов гексаборатов щелочных металлов при нагревании зависит от катиона: для гексагидрата лития она протекает в интервале 110-180^{0}C, однако последние остатки воды уходят одновременно с разложением соли, причём продукт разложения с брутто-формулой $Li_2B_6O_2H_2$ хорошо растворяется в воде и низших спиртах и кристаллизуется из водных растворов в форме прозрачных кристаллов. При нагревании до 250^{0}C образуются бораты лития. Дегидратация $Na_2B_6H_6 \cdot 5H_2O$ при нагревании уже при 55^{0}C приводит к удалению $3H_2O$ и переходу в дигидрат. При длительном нагревании в динамическом режиме получается безводная соль $Na_2B_{12}H_{12}$, стабильная до 650^{0}C. Негидратированные гексабораты натрия – цезия в инертной атмосфере устойчивы до 801^{0}C ($K_2B_6H_6$), 809^{0}C ($Rb_2B_6H_6$) и 824^{0}C ($Cs_2B_6H_6$) [27]. Термостабильность гексаборатов с органическими катионами определяется природой катиона и, конечно, значительно ниже по сравнению с катионами щелочных металлов. Если в ряду $M_2B_6H_6$ (M^+=Li^+ – Cs^+) термостабильность растёт от Li^+ к Cs^+, то для солей с однозарядными органическими катионами термостабильность растёт от $(CH_3)_4N^+$ к $(C_6H_5)_4P^+$. Следует отметить, что низший полиэдр $B_6H_6^{2-}$ в инертной атмосфере обладает сравнительно высокой термостабильностью, которая выше, чем у соответствующих солей с анионом $B_9H_9^{2-}$ (а также с анионами $B_7H_7^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$) и сравнима с термостабильностью высших членов ряда $B_nH_n^{2-}$ – $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Плотность гексаборатов определена методом флотации в смесях гексан-четырёххлористый углерод. Таким образом, обзор свойств солей с *клозо*-гексаборатным анионом $B_6H_6^{2-}$ со щелочными металлами и органическими катионами позволяет сделать вывод о сравнительно высокой гидролитической, окислительной и термической устойчивости низшего полиэдрического бороводородного аниона $B_6H_6^{2-}$. Этот результат противоречит

тем расчётным данным, которые рассматривают различные свойства полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ только как отражение числа составляющих его атомов бора [13]. Очевидно, что главным фактором, определяющим высокую устойчивость аниона $B_6H_6^{2-}$, несмотря на его малые размеры, затруднительную гибридизацию АО бора в нём и искажение валентных углов [24], является высокая симметричность борного остова, полная эквивалентность атомов в нём, отсутствие реакционных центров, наличие которых понижает активационный барьер реакций его разложения.

$B_7H_7^{2-}$

Анион $B_7H_7^{2-}$ был последним из серии $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), структура которого была определена рентгеноструктурным методом [57] только через 44 года после его синтеза в 1967 году [50], и строение $B_7H_7^{2-}$ в форме пентагональной бипирамиды до РСА основывалось на данных ^{11}ВЯМР спектроскопии с использованием образцов, содержащих примеси других боратов. Тем не менее ^{11}ВЯМР спектры [50], МО расчёты [13, 49, 51], а также сравнение с семивершинными карборанами *клозо*-$CB_6H_7^-$ и их производными [52, 57], *клозо*-$C_2B_5H_7^-$ [53, 54], рядом металлокарборанов [55] однозначно указывали на структуру $B_7H_7^{-2}$ с симметрий D_{5h}. Теоретические расчёты [13, 49, 51, 57] чётко показали, что молекулярные орбитали ВЗМО и НСМО дважды вырождены и что замкнутая (*клозо*-) конфигурация B_7H_7 может существовать только в форме дианиона $B_7H_7^{2-}$. Семивершинный борный кластер B_7 в форме пентагональной бипирамиды был установлен методом РСА для $B_7Br_7^{2-}$ в соединении $[(C_5H_5N)_2]B_7Br_7$ [55, 57]. В [56] при изучении строения борида натрия Na_3B_{20} обнаружены фрагменты *клозо*-B_7. Претензионная структура дианиона $B_7H_7^{2-}$ была определена в [57] методом рентгеноструктурного анализа кристаллов состава $[N(n\text{-}Bu_4]_2B_7H_7$ (I), $[PPh_4]_2B_7H_7{\cdot}CH_2Cl_2$ (II), $[PPh_4]_2B_7H_7{\cdot}1{,}36CH_3CN$ (III), $[PNP]_2B_7H_7{\cdot}3CH_3CN$ (IV) и $[p\text{-}Ph_3PC_6H_4PPh_3]$ $[PPh_4]_2(B_7H_7)_2{\cdot}6{,}5H_2O$ (V). Основные структурные данные этих гептаборатов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Кристаллографические данные монокристаллов I-V [57]

соединения / параметры	I	II	III	IV	V
Температура, К	110	150	150	150	150
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a, Å	10,4637(13)	10,9142(3)	11,5410(5)	10,51780(6)	13,0797(6)
b, Å	51,163(3)	12,2269(4)	12,8777(6)	49,7059(3)	13,6258(7)
c, Å	21,884(3)	18,6005(5)	16,0317(4)	13,58759(7)	14,3517(4)
α, (^{0})	90	78,570(3)	84,993(3)	90	105,425(4)
β, (^{0})	95,632(10)	81,762(2)	73,140(3)	95,3820(5)	95,202(3)
ɤ, (^{0})	90	72,257(3)	87,575(4)	90	117,582(5)
Объём ячейки, A^3	11659(2)	2308,06(12)	2271,18(15)	7072,17(7)	2115,89(16)
Z	12	2	2	4	1
$\rho_{расч.}$, г/см^3	0,970	1,219	1,195	1,207	1,231

$[N(n\text{-}Bu_4]^+$ n-бутиламмоний $n\text{-}N(C_4H_9)_4^+$,
PPh_4^+ тетрафенилфосфоний $P(C_6H_5)_4^+$,
PNP^+ – бис-(трифенилфосфин)иминиум $(C_6H_5)_3PNHP(C_6H_5)_3^+$

Все исследованные соединения имеют дианион $B_7H_7^{2-}$ с близкими значениями межатомных расстояний B-B: Вап-Вэкв 1,816(2)-1,821(2) Å; Вэкв.-Вэкв. 1,643-1,6518(10) Å (рис. 2.8), что хорошо согласуется со значениями величин B-B в идеализированном дианионе $B_7H_7^{2-}$ и с теоретически вычисленными величинами Вап-Вэкв 1,817-1,831 Å и Вэкв-Вэкв 1,651-1,656 Å.

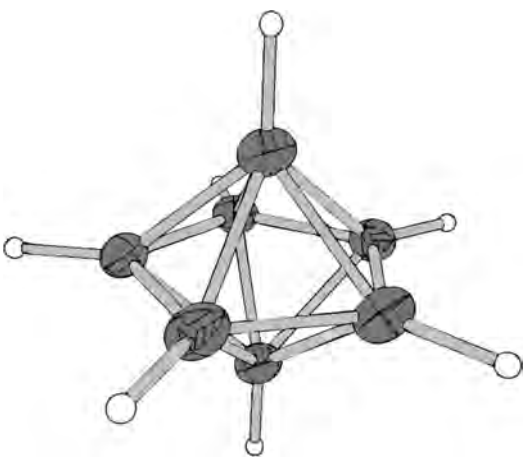


Рис. 2.8. Строение аниона $[B_7H_7]^{2-}$ в $[PPh_4]_2[B_7H_7]*CH_2Cl_2$.

$^{11}B\{^1H\}$ЯМР спектр $[PPh_4]_2B_7H_7$ в CD_2Cl_2 при 300К, приведённый на рис. 2.9, содержит два дублета при 0,7 (j=110Гц, B_2-B_6) и -22,8 (j=124 Гц, B1 и B7) м.д. с отношением интенсивностей 5:2, что согласуется с данными РСА для пентагональной бипирамиды.

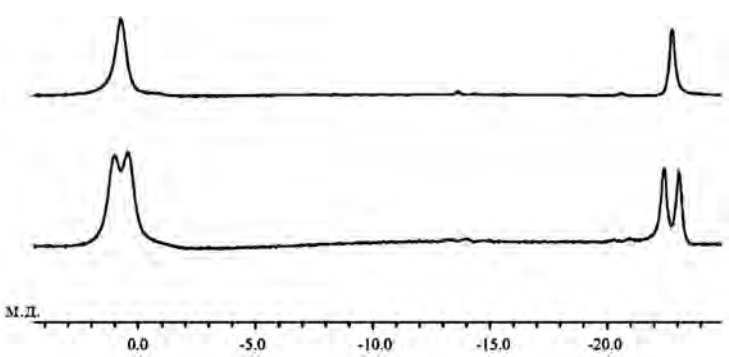


Рис. 2.9. ^{11}B и $^{11}B\{H\}$ ЯМР спектры $[PPh_4]_2[B_7H_7]$ в CD_2Cl_2.

Расщепление сигналов связано с BH спин-спин взаимодействием. Это позволяет, как минимум, говорить о двух типах атомов бора и о структуре этого иона в растворе. Эти данные согласуются с симметрией D_{5h} в форме пентагональной бипирамиды (рис. 2.8). Родственный $B_7H_7^{2-}$ по структуре карборан $C_2B_5H_7$ имеет структуру пентагональной пирамиды в газовой фазе. Конечно, при переходе в конденсированное состояние анион $B_7H_7^{2-}$ под действием сил упаковки будет несколько деформироваться. Расчёты B_7 полиэдра показали, что замкнутая конфигурация может существовать в форме дианиона $B_7H_7^{2-}$ [13, 51, 57]. Ниже приведена таблица с рассчитанными межъядерными расстояниями и энергетическими характеристиками для аниона $B_7H_7^{2-}$.

Таблица 6. Длина B-B связей и энергетические характеристики аниона $B_7H_7^{2-}$ [49, 51, 57]

Длина B-B связи в экваторе, Å	Длина B-B аксиальных связей, Å	Общая энергия, эВ	ВЗМО-НСМО, эВ
1,8	1,903	-434,30	5,28
1,8	1,857	-433,40	5,22
1,8	1,8	-431,89	4,64
1,8	1,751	-430,13	4,06
1,8	1,705	-427,97	3,43

Как видно, при постоянстве межъядерных расстояний в экваториальной области полиэдра B_7, аксиальные B-B расстояния варьируются от 1,7 до 1,9 Å. Общая энергия понижается с увеличением аксиальных межъядерных расстояний, и, по-видимому, минимум достигается при расстояниях между 1,9 и 1,95Å. Отклонение от строгой симметрии D_{5h} в статике, при которой некоторые из атомов бора в экваториальной плоскости размещаются в направлении одного аксиального атома бора, а остальные – в направлении другого аксиального атома бора, будет иметь тенденцию к увеличению общей связевой энергии, что приводит к заключению о том, что, вероятно, геометрия основного состояния несколько ниже, чем D_{5h}. Так, в координационных соединениях металлов к геометрии пентагональной бипирамиды весьма близки C_{2v} квадратная гранешапочная тригональная призма C_{3v} моношапочный октаэдр. Все эти геометрии очень близки между собой [67, 68], и требуется лишь лёгкий режим изгиба для межмолекулярной перестройки. Можно рассматривать симметрию D_{5h} для аниона $B_7H_7^{2-}$ как динамический случай, при котором симметрия D_{5h} рассматривается как усреднённая форма. Гипотетическая пентагонально-пирамидальная частица B_7H_7 и дианион $B_7H_7^{2-}$ должны быть парамагнитными и, следовательно, высокореактивными частицами, чувствительными к деформации для облегчения вырождения их НОМО. Интересно, что обработка $B_7H_7^{2-}$ по методу 3локализованных связей указывает на 8 основных связевых пар, а не на 7 или 9 пар для пентагональной бипирамиды с семью BH единицами. Уравнение баланса для $B_7H_7^{2-}$ требует три двухцентровых связи и пять трехцентровых. Две трехцентровые связи размещены к одной пентагональной пирамиде и три трехцентровых связи – к другой, и, таким образом, только одна из двухцентровых связей может быть использована для рёбер, свя-

зывающих аксиальные и экваториальные атомы. Гипотетические частица B_7H_7 и дианион $B_7H_7^{2-}$ с симметрией D_{5h} нуждаются в следующей связевой сетке [13, 51, 57]: для B_7H_7 – это семь 3c BBB связей для связывания семи из десяти пентагонально-пирамидальных граней, тогда как для аниона $B_7H_7^{2-}$ – шесть 2c BB связей и три 3c BBB связей. Анион $B_7H_7^{2-}$ является наименее стабильным полиэдрическим анионом из всего ряда $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Это обстоятельство затрудняет получение солей с $B_7H_7^{2-}$ в индивидуальном состоянии и значительной степени чистоты и количества, поэтому свойства соединений с этим анионом изучены весьма слабо. При растворении их в воде выделяется водород, и образуются различные интермедиаты. Эта гидролитическая нестабильность $B_7H_7^{2-}$ выше, чем у $B_6H_6^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$. Низкая гидролитическая стабильность $B_7H_7^{2-}$ легко объясняется на основе высокой зарядовой плотности, а также относительной локализации заряда в пределах полиэдра (относительно более симметричных полиэдрических ионов). Ожидалось, что анион $B_7H_7^{2-}$ будет мягким и гибким, однако оказалось, что B_7- кластер является относительно жёстким, не проявляет политопного изомеризма при изменении растворителя или противиона. Изменение катионов (Cs^+, Na^+, $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+$ и $(C_6H_5)_3PCH_3^+$) и растворителя (H_2O, CH_3OH, ТГФ, ацетон, сим.-тетрахлорэтан, CH_3CN и CH_2Cl_2) не приводят к каким-либо политопным формам, кроме пентагональной бипирамиды. В ^{11}B ЯМР-спектре $B_7H_7^{2-}$ наблюдается чувствительность времени релаксации экваториальных атомов бора к влиянию среды. В воде, этаноле и ацетонитриле – два ^{11}B острых дублета. Понижение температуры, например, в метанольном растворе $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2B_7H_7$ ведёт к уширению обоих дублетов, отражающего, вероятно, влияние вязкости, хотя было заявлено об объявлении дифференцированного уширения. При -35^{0}C ряд экваториальных атомов бора в ^{11}B ЯМР спектре показывает широкий синглет, тогда как ряд аксиальных атомов бора в этих условиях даёт слегка уширенный дублет. Дифференцированное влияние было ещё более заметно в растворителях с низкой диэлектрической плотностью и полярностью: в сим.-тетрахлорэтане в ^{11}B ЯМР спектре $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2B_7H_7$ наблюдается достаточно острый синглет от экваториальных атомов бора и острый аксиальный дублет при 90^{0}C. Явление слабого «сморщивания» экваториального пояса и относительно быстрая псевдоротация наблюдаются в анионе $B_7H_7^{2-}$ и форма ЯМР-линий смещается, вероятно, вследствие процесса псевдоротации. Экстремальная изменчивость с температурой, при которой происходит уширение дублета с изменением характера растворителя, не свидетельствует о процессах межмолекулярных перегруппировок.

$B_8H_8^{2-}$

Авторами [50], впервые синтезировавшими анион $B_8H_8^{2-}$ при деградации аниона $B_9H_9^{2-}$ по результатам предварительных рентгеновских исследований, было предложено несколько различных структур для полиэдра $B_8H_8^{2-}$: архимедова антипризма с симметрией D_{4d}, додекаэдр с симметрией D_{2d}, промежуточная структура с симметрией C_{2v} и др. (рис. 2.10) [60].

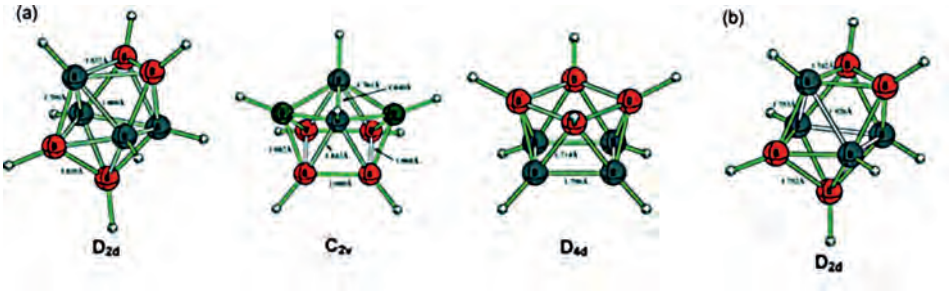


Рис. 2.10. Структуры $[B_8H_8]^{2-}$ (a) и B_8H_8 (b).

Антипризма D_{4d} и додекаэдр D_{2d} очень мало отличаются по геометрии и характеру связывания. Вскоре после синтеза $B_8H_8^{2-}$ была определена кристаллическая структура $[Zn(NH_3)_4]B_8H_8$ с анионом $B_8H_8^{-2}$ (рис. 2.11) [61].

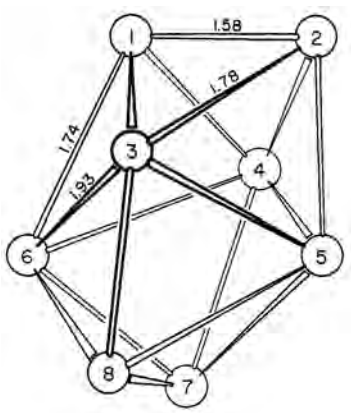


Рис. 2.11. Строение аниона $B_8H_8^{2-}$ в структуре $[Zn(NH_3)_4]B_8H_8$

Геометрия полиэдрического аниона $B_8H_8^{2-}$ оказалась весьма близкой к незадолго до этого определённой структуре нейтральной молекулы B_8Cl_8 [38, 62, 63], а также к геометрии карборана $B_6H_6C_2(CH_3)_2$ [64]. Кристаллы $[Zn(NH_3)_4]B_8H_8$ относятся к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a=7,503±0,005 и c=10,784±0,008Å; рассчитанная плотность 1,25 г/см^3. Полиэдрический борный остов в $B_8H_8^{2-}$ в идеале имеет симметрию D_{2d} (4_{2m}), т. е. правильный додекаэдр, но, как правило, в зависимости от состава и метода синтеза он несколько искажен. Определение структуры было выполнено с R_f = 0,128. Полиэдрический анион $B_8H_8^{2-}$ рассматривается как слабо искажённый тригональный додекаэдр с D_{2d} ($P4_2/nmc$) симметрией и с z=2. Полученные B-B межъядерные расстояния в $B_8H_8^{-2}$, а также для борных остовов B_8Cl_8[a] и $B_6H_6C_2(CH_3)_2$[a] (Å) приведены в таблице 7.

Таблица 7. Межатомные B-B расстояния в клозо-восьмивершинниках

Тип связи	$B_8H_8^{2-}$	B_8Cl_8 [d]	$B_6H_6C_2(CH_3)_2$ [b]
$B_{2a} – B_{2b}$	1,56(2)	1,68(1)	1,50(1)[c]
$B_{1a} – B_{2d}$	1,72(2)	1,81(2)	1,70(1)
$B_{1a} – B_{2a,}$	1,76(2)	1,75(1)	1,79(2)
$B_{1a} – B_{1d}$	1,93(2)	2,00(2)	1,88(2)

a – расстояния в структурах карборана и B_8Cl_8 были усреднены
в – см в [64]
c – межъядерное расстояние 1,50Å для B-C связи
d – см в [62]

Межъядерное расстояние 1,56 (2)Å в связи $B_{2a} – B_{2b}$ является самым коротким расстоянием B-B в борных полиэдрах. Атомы бора химически и кристаллографически эквивалентного ряда (B_{1a}, $B_{1в}$, B_{1c}, B_{1d}) имеют к.ч. = 6, а атомы бора другого эквивалентного ряда (B_{2a}, $B_{2в}$, B_{2c}, B_{2d}) – к. ч. = 5. Интересно, что самое короткое расстояние B-B – между двумя пятикоординационными атомами, промежуточные B-B расстояния – между атомами бора с к.ч. = 5 и 6, а самые длинные B-B расстояния принадлежат B-B связям с к.ч. = 6.

С использованием этих данных были выполнены расчёты по расширенному методу Хюккеля LCAO-MO для полиэдра $B_8H_8^{2-}$ [7, 65], которые дали значения DE (ВЗМО-НСМО) = 2,92 эВ для замкнутой (клозо) структуры в основном состоянии. Эти расчёты совпали с аналогичными результатами [64] для карборана $B_6H_6C_2(CH_3)_2$. Таким образом, они изоэлектронны. Молекула B_8Cl_8 характеризуется высокой степенью жёсткости [62], и B_8 додекаэдр очень близок к симметрии D_{2d}. В [66] найден неожиданный политопный изомеризм в анионе $B_8H_8^{2-}$, в котором политопная форма очень чувствительна к внешнему и стереохимическому влиянию (нежёсткости), аномально высокому для замкнутых кластерных систем. В особенности было найдено, что $B_8H_8^{2-}$ анион, который в твёрдом состоянии аналогичен изоэлектронному карборану $B_6H_6C_2(CH_3)_2$ и молекуле B_8Cl_8, имеет геометрию додекаэдра и форму квадратной антипризмы [61]. Однако в протонной или высокополярной среде имеет форму двухшапочной (квадратные грани) тригональной призмы, а в менее полярной среде и в некоторых неполярных растворителях сосуществуют обе эти формы. Межмолекулярные перегруппировки происходят с лёгкостью в обоих этих растворах [66, 69, 70-72]: перегруппировка для тригональной призмы происходит по ЯМР шкале при ~ 30-40^{0}C [50]. Было также отмечено [50], что ЭПР- спектр ион-радикала, $B_8H_8^{\bullet -}$ может быть интерпретирован в термах высокой гибкой структуры этого иона-радикала. Такое поведение 8-атомного борного кластера находится в резком контрасте с относительно высокой структурной стабильностью боранов и карборанов с 12-, 10-, 9-, 6- и 5- атомными кластерами [21, 71, 74, 75]. Только в случае 11-атомного борного кластера установлена высокая структурная пластичность [73]. Этот вопрос о структурной форме и жёсткости борных кластеров является актуальным в неорганической химии, в том числе для металлокластеров и координационных соединений. МО-расчёты $B_8H_8^{2-}$ показывают, что различие в энергии додекаэдра D_{2d} и альтернативных

несколько идеализированных форм C_{2v} (квадратная двухшапочная тригональная призма) и D_{4d} (квадратная антипризма) мала и порядок стабильности [5, 7, 75, 77] составляет $D_{4d}>C_{2v}>D_{2d}$, а уточнённый анализом заселённости твердотельными параметрами дал порядок $D_{4d}>D_{2d}>C_{2v}$. ЯМР данные показали, что структурная форма $B_8H_8^{2-}$ в растворе зависит от структуры катиона и характера растворителя. Так, для $Na_2B_8H_8$ в 1,2-диметоксиэтане существует два политопных изомера [78]; одна форма – изомер с C_{2v}, являющийся лабильным агрегатом. Следует отметить, что политопы изомера имеют одинаковый состав и связевые соотношения, но чётко различные геометрические каркасные структуры, т. е. грань и тетраэдр в четырехатомном объединении. Для соединения $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2B_8H_8$ в смешанном растворе дихлорметан-толуол при 4^0C ^{11}B ЯМР- спектр состоит из трёх дублетов (BH спин-спин взаимодействие) с относительными интенсивностями 2:4:2. Эти данные согласуются только с C_{2v} – политопальной формой. Выше 10^0C дублеты начинают уширяться и в бис (2-метоксиэтил) эфире три пика схлопываются в один дублет (J_{BH}=128 Гц) при 46^0C. Спектральные данные согласуются с ожидаемым для стереохимически нежёсткой молекулы. Для $Na_2B_8H_8\cdot xH_2O$ в 1,2 диметоксиэтане ^{11}BЯМР- спектр проявляет один дублет при 46^0C. С понижением температуры (рис. 2.12) дублетная интенсивность уменьшается с одновременным появлением политопального изомера C_{2v} с интенсивностями 2:4:2. Следовательно, в растворе имеются две различных политопных формы $B_8H_8^{2-}$ с быстрым установлением равновесия, но со скоростью, не сравнимой со ЯМР временной шкалой.

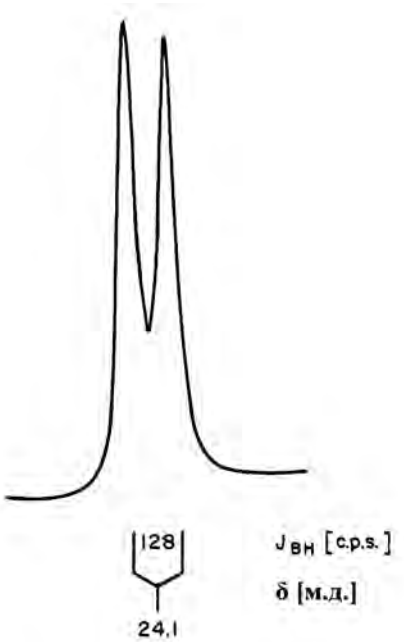


Рис. 2.12. ^{11}B ЯМР спектр $Cs_2B_8H_8$ в воде при 19,3 Мс; Стандарт – $B(OCH_3)_3$.

При более низкой температуре (-32^{0}C) $Na_2B_8H_8$ в диметоксиэтане полностью или близко к этому имеет C_{2v} форму. В воде соль $Cs_2B_8H_8$ показывает только дублет, характерный для второй политопной формы. Из-за того, что форма додекаэдра должна иметь ряд дублетов 4:4, и из-за того, что взаимодействие катион-анион или растворитель – анион должны концептуально стабилизировать квадратные грани, предварительно предположено, что второй политопный изомер в растворе имеет форму квадратной антипризмы D_{4d}. Позиции химических сдвигов этой предположенной формы $B_8H_8^{2-}$ находятся на линии для эмпирических соотношений между координационными числами атомов бора и химическими сдвигами в *клозо*-боранах [80-82]. Додекаэдр D_{2v}, 2-шапочная тригональная призма C_{2v} и квадратная антипризма D_{4d} близко взаимосвязаны путём незначительного удлинения полиэдрического ребра. Это требует только растяжения одного ребра додекаэдра, чтобы перейти в 2-шапочную тригональную призму C_{2v} и растяжения двух рёбер – чтобы образовать квадратную антипризму. Упрощённо говоря, кажется правдоподобным, что каркасная перегруппировка C_{2v} формы должна проходить форму D_{2d} более легко, чем D_{4d} так, что D_{4d} и C_{2v} быстро не взаимопревращаются на ЯМР временной шкале (при 20-40^{0}C). Три минимальных поверхности потенциальной энергии с небольшими различиями между минимумом и максимумом могут быть легко представлены. Нужно ещё раз подчеркнуть, что формы D_{4d} и C_{2v} действительно взаимопревращаемы, но не с такой быстрой скоростью, чтобы быть зафиксированными в ЯМР эксперименте выше -45^{0}C. В [4, 13, 51] выполнены МО расчёты $B_8H_8^{2-}$ и идентифицированы ВЗМО и НСМО как имеющие симметрию b_2 и a_2, соответственно. В противоположность ситуации для дельтаэдров $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$ (которые являются n-вершинными формами, совместимыми только с (n+1) каркасными связевыми парами) додекаэдрический D_{2d} кластер $B_8H_8^{2-}$ совместим с n, (n+1) или (n+2) (т. е. 8, 9, 10) каркасными связевыми парами.

Таким образом, локализованные связи и МО расчёты находятся в согласии, а 8-атомный D_{2d} додекаэдрический каркас совместим с присутствием 8, 9 или 10 каркасных электронных пар. Однако расчёт локализованных связей переоценивает роль связывания 10-ю электронными парами, которые распределены обманчиво. Липском с сотр. для рационализации ЯМР спектров $B_8H_8^{2-}$ использовал лабильную D_{2d} структуру, в которой атомы бора переставлены между двумя отчётливыми D_{2d} магнитными окружениями через процесс алмаз-квадрат-алмаз [77] с переходной структурой C_{2v} – двухшапочной тригональной призмой [51]. Расчёты Шлейера и сотр. [83] показали, что C_{2v} геометрия $B_8H_8^{2-}$ просто на 2,6 ккал/моль выше по энергии, чем D_{2d} структура. Две D_{3d} структуры вполне переставляются через промежуточное состояние D_{4d} (квадратную антипризму) с рядом дважды вырожденных частот (2651 см$^{-1}$), которое лежит на 14 ккал/моль выше бисравногранного тетраэдра. Восьмивершинный ион-радикал $B_8H_8^{\bullet-}$ – один из немногих радикальных ионов в полиэдрическом ряду $B_nH_n^{\bullet-}$, который достаточно охарактеризован [84]. Одноэлектронное окисление дианиона $B_8H_8^{2-}$ с переходом в парамагнитный радикал-анион не вызывает глобальной перестройки структуры, просто один электрон удаляется с ВЗМО (b_2) дианиона.

Удаление второго электрона привело бы к электрондефицитному паратропному *клозо*-дельтаэдрическому B_8H_8, который не подчиняется правилу Уэйда-Мингоса и никогда не был получен. В отличие от этого дианиона $B_8H_8^{2-}$, нейтральная 2-шапочная тригональная призма (C_{2V}) является переходным состоянием, связывающим две D_{2d} структуры; D_{4d} (квадратная антипризма) не является стационарной точкой.

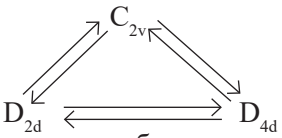
В процессе окисления $B_9H_9^{2-}$ наряду с анионами $B_8H_8^{2-}$ (основной продукт) и $B_7H_7^{2-}$ (в несравненно меньшем количестве) образуется парамагнитный ион-радикал $B_8H_8^{\bullet -}$. Равновесие между парамагнитным $B_8H_8^{\bullet -}$ и диамагнитным $B_8H_8^{2-}$

$$B_8H_8^{\bullet -} + e^- \rightleftarrows B_8H_8^{2-}$$

сильно сдвинуто вправо, положение равновесия и его быстрое установление осложняют выделение чистых солей с $B_8H_8^{\bullet -}$. Соли с $B_8H_8^{\bullet -}$ выделяются только в смеси с солями $B_8H_8^{2-}$. Трудность выделения чистых монокристаллов не позволяет выполнять их РСА, к тому же ион-радикал относительно нестабилен. Но известны его точные ЭПР – спектры, которые показывают полиэдрическую структуру с почти эквивалентными атомами бора, по крайней мере, в пределах ЭПР временной шкалы [50]. ЭПР спектр содержит более чем 300 линий, что объясняется также изотопным составом: ^{11}B со спином 3/2 (81,17%) и ^{10}B со спином 3 (18,83%). Кроме атомов бора, имеется ещё девять изотопных частиц (раствор соли в тетрагидрофуране), которые при этом должны учитываться. Тем не менее спектр подтверждает эквивалентность атомов бора и водорода. Теоретические расчётные ЭПР спектры хорошо совпадают с экспериментальными данными. Все данные показывают, что ион-радикал $B_8H_8^{\bullet -}$, как и $B_8H_8^{2-}$, имеет додекаэдрическую геометрию D_{2d}. Строго говоря, для такой модели должно быть два ряда атомов бора и два ряда атомов водорода. Однако различие в окружении не очень велико, и константы сверхтонкого взаимодействия могут быть очень близки. Система $B_8H_8^{2-}$ уникальна вследствие наличия, по крайней мере, семи правоподобных идеализированных структур для полиэдрона с 8-ю вершинами:

- D_{4d} квадратная антипризма,
- D_{2d} додекаэдр
- C_{2v} квадратная 2-шапочная тригональная призма
- O_h куб
- D_{3d} симметричная 2-шапочная тригональная антипризма
- D_{3h} симметричная 2-шапочная тригональная призма
- D_{6h} гексагональная бипирамида

Все эти геометрии, за исключением D_{3h} модели (для геометрии которой расчёты были ранее представлены) [4], были определены для металлических координационных полиэдров [84]. Следует отметить, что для $B_8H_8^{2-}$ показано очень малое различие в энергии (меньше 12 ккал/моль) для структур C_{2v}, D_{2d} и D_{4d} по данным ЯМР в растворе различных солей с $B_8H_8^{2-}$ [66, 70]. Это удовлетворяет первому необходимому условию для низкого энергетического барьера. Второе (динамическое) условие также удовлетворяется, т. е. движения с достаточно низкой величиной барьера приемлемы для описания реакционного цикла



Следует особо отметить очень небольшие движения в превращениях $C_{2v} \rightleftarrows D_{4d}$ и $C_{2v} \rightleftarrows D_{2d}$ [66, 70, 85]. Таким образом, барьеры перегруппировок в $B_8H_8^{2-}$ должны быть очень низкими, и форма основного состояния очень чувствительна к окружению.

$B_9H_9^{2-}$

Структура аниона $B_9H_9^{2-}$ была расшифрована методом рентгеноструктурного анализа рубидиевой соли $Rb_2B_9H_9$ через два года после его синтеза [86]. Структура имеет дискретный триангулярный полиэдрический каркас в виде искажённой 3-шапочной тригональной призмы (рис. 2.13), где грани треугольной призмы содержат атомы бора B_2-B_{2a}-B_4 и B_{2c}-B_{2b}-B_{4a} и центры этих граней совпадают с идеальной C_3 осью.

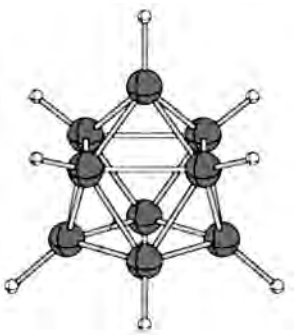


Рис. 2.13. Строение аниона $[B_9H_9]^{2-}$ в структуре $Rb_2[B_9H_9]$.

Каждый остов требует наличия точно C_{2v} симметрии, однако каждый остов имеет идеализированную D_{3h} симметрию. В твёрдом состоянии кристаллическая структура разупорядочена. Фактически молекулярная конфигурация $B_9H_9^{2-}$ одинакова в твёрдом состоянии и в растворе. Таким образом, по данным РСА анион $B_9H_9^{2-}$ представляет собой сильно искажённую 3-шапочную тригональную призму. Такая конфигурация близка к C_{4v} модели. Длины связи B-B и углы в остове B_9 приведены в табл. 8.

Таблица 8. Длины B-B связей в $Rb_2B_9H_9$ по данным РСА [86]

Связи	Длины связей, Å
Вершинные связи	1,68-1,73
Рёбра в основании тригональной призмы	1,85-1,93
Боковые рёбра тригональной призмы	1,80-1,82

Межъядерные расстояния B-H в анионе $B_9H_9^{2-}$ находятся в пределах 1,07-1,44 Å

Таблица 9. Углы связей в $Rb_2B_9H_9$ по данным РСА [86]

Углы	Величины, град
Между соседними вершинными рёбрами Между соседними рёбрами основания тригональной призмы	63,8-68,3 57,2-61,4
В тригональных вершинных гранях при основании	55,4-58,1
Между плоскостями, образуемыми основаниями тригональной призмы	2,5

В анионе $B_9H_9^{2-}$ имеются два типа атомов бора: с координационным числом 5 (три апикальных атома 4, 5, 6) и с координационным числом 6 (шесть атомов 1-3 и 7-9).

Структурная нежесткость аниона $B_9H_9^{-2}$ была предсказана Липскомом ещё до его фактического синтеза [77]. По расчётам автора, анион $B_9H_9^{2-}$ должен быть способен к перегруппировке, при которой апикальные атомы бора могут становиться призматическими. Интермедиатом данной перегруппировки является форма аниона с симметрией C_{2v}, где фигурирует маловероятный атом бора с координационным числом 7 (включая связь B-H). Эта перегруппировка достигается за счёт совокупности элементарных процессов разрыва – образования связей B-B, которые Липском описал как DSD-перегруппировка (Diamond-Square-Diamond (DSD) или ромб-квадрат-ромб) (рис. 2.14).

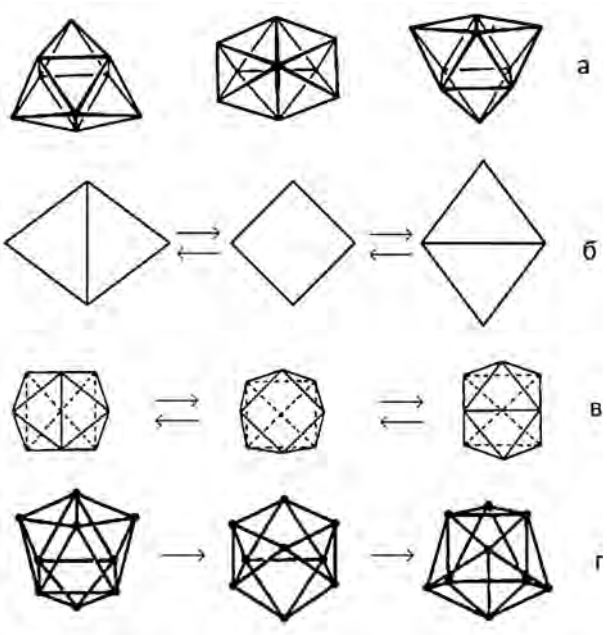


Рис. 2.14. а) Возможные перегруппировки в анионе $[B_9H_9]^{2-}$; б) Схема элементарной перегруппировки квадрат – ромб – квадрат (DSD); в) Схема одинарной DSD перегруппировки в анионе $[B_9H_9]^{2-}$; г) Схема двойной DSD перегруппировки в анионе $[B_9H_9]^{2-}$.

Другая предложенная схема перегруппировки в анионе $B_9H_9^{-2}$, получившая название двойная DSD-перегруппировка, заключается в образовании C_{2v} – интермедиата [89, 93], подобного упомянутому Липскомом, и включает в себя два элементарных процесса dsd-перегруппировки. В [92] показано на основе теоретических исследований, что одиночная DSD-перегруппировка запрещена орбитальной симметрией для аниона $B_9H_9^{2-}$, в то время как двойной DSD-механизм разрешён. И хотя существуют экспериментальные данные, подтверждающие перегруппировки в анионе $B_9H_9^{2-}$ [94], на настоящий момент ни данные ЯМР-спектроскопии, ни данные РСА не позволяют сделать однозначные выводы о природе интермедиатов и механизмах перегруппировок в анионе $B_9H_9^{2-}$, его гетероаналогах и производных.

Топологический анализ политопальных перегруппировок в девятивершинных полиэдрах с D_{3h} симметрией показывает, что возможен переход 3-вершинной тригональной призмы через C_{2v} интермедиат (моношапочная квадратная антипризма) [70, 83, 90, 95]. Энергетический барьер перегруппировки в анионе $B_9H_9^{2-}$ существенно выше, чем для аниона $B_8H_8^{2-}$, где все правоподобные интермедиаты являются невырожденными [50] и перегруппировка в анионе $B_8H_8^{2-}$ более чувствительна к окружению, чем в $B_9H_9^{2-}$. Предпочтительная геометрия $B_9H_9^{2-}$ в форме D_{3h} лежит на 53,7 ккал/моль ниже по сравнению с геометрией C_{4v}. Теоретически рассчитанный ион – радикал $B_9H_9^{\bullet-}$ имеет также симметрию D_{3h}-трехшапочную тригональную призму [83]. В $B_9H_9^{2-}$ все девять атомов водорода являются концевыми. Их величины: B_1-H_1 1,27Å; для B_2-H_2 1,07Å; B_6-H_6 1,10Å и B_9-H_9 1,44Å. Первые три значения B-H находятся в пределах значений, ожидаемых для B-H связей этого типа, тогда как последняя величина B-H несколько длиннее, и её уточнение ничего не даёт из-за неупорядоченности в окрестностях атомов бора. Расположение анионов $B_9H_9^{2-}$ в элементарной ячейке $Rb_2B_9H_9$ приведено на рис. 2.15, где дана только одна конфигурация с симметрией D_{3h}.

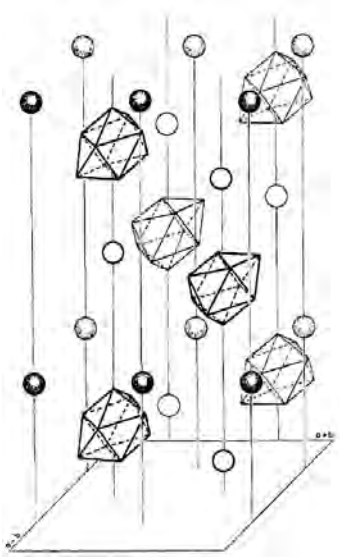


Рис. 2.15. Кристаллическая упаковка $Rb_2B_9H_9$

Ячейка обычного ионного типа; наиболее короткое расстояние Rb-B 3,37 Å. ^{11}ВЯМР-спектр соединений с $B_9H_9^{2-}$ [78] (рис.2.16) содержит только два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:2, и с δ=21,5 и 39,6 м.д. (относительно триметоксибора) с j_{B-H}=133 и 124 Гц, соответственно, причём сигнал от апикальных атомов бора находится в более слабом поле, а от призматических атомов бора в более сильном поле.

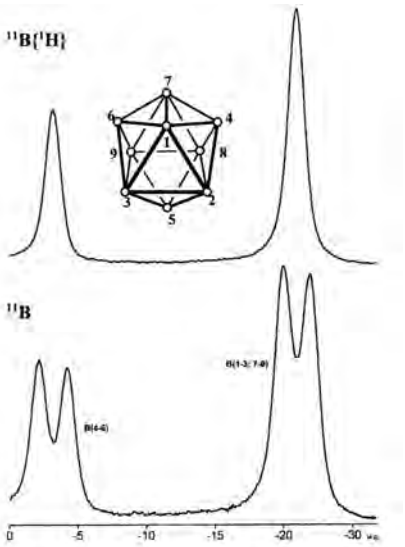


Рис. 2.16. Типичный вид ЯМР спектров растворов соединений $Cat_2[B_9H_9]$ (Cat = Ph_4P^+, Ph_4As^+, Ph_3MeP^+, Bu_4N^+) в дихлорметане.

Значения химических сдвигов $B_9H_9^{2-}$: В 4-6: - 2,7 м.д. интегральная интенсивность 3; В 1-3 и В 7-9:- 20,5 м.д., интегральная интенсивность 6. Только D_{3h} симметрия может соответствовать этим спектральным данным и, по всей видимости, именно такая геометрия характерна для основного состояния аниона $B_9H_9^{2-}$ в растворе. Такая геометрия была впервые предложена для изоэлектронного карборана $B_7H_7C_2(CH_3)_2$ [96]. Следует отметить, что авторы [78] отмечают небольшие различия в энергиях D_{3h} и C_{4v} моделей аниона $B_9H_9^{2-}$ и в твёрдом состоянии: 3-шапочная тригональная призма легко искажается в одношапочную квадратную антипризму (рис. 2.17).

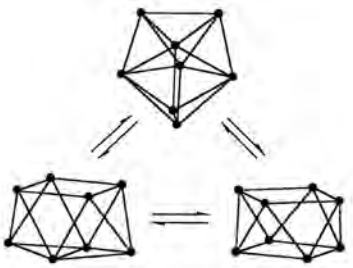


Рис. 2.17. Взаимное преобразование додекаэдра(сверху), двухшапочной тригональной призмы (снизу слева) и квадратной антипризмы (снизу справа).

Анион $B_9H_9^{2-}$ в отличие от анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ поглощает в УФ области спектра. Водный раствор $Cs_2B_9H_9$ имеет максимум поглощения при 24,4 Å (ε=3950), для $Rb_2B_9H_9$ – при 2260 Å (ε=4040), триметилсульфониевой – при 22,6 Å (ε=4540) [78]. Потенциал полуволны для $B_9H_9^{2-}$ составляет – 0,156 в [50]. В [83] рассмотрено использование данных по симметрии $B_9H_9^{2-}$ для описания магнитных различий в девяти вершинных остовах. Например, различные магнитные свойства нейтрального B_9H_9 (NICS=+27,7 м.д.) и $B_9H_9^{2-}$ (NICS=+22,7 м.д.) возникает из-за разрешённых и запрещённых вращательных возбуждений в нейтральной и диионной частицах, соответственно. И, как следствие, сильный паратропный вклад в дважды вырожденную ВЗМО нейтрального остова (ВЗМО-NICS==2x+18,4 м.д.) в отличие от диатропного характера однократно вырожденной ВЗМО в $B_9H_9^{2-}$ (ВЗМО-NICS==+1,5 м.д.). Правила отбора, основанные на симметрии и теории групп, очень полезны для рационализации значений NICS. Запрещённый характер ВЗМО→НСМО вращательных переходов связан с ВЗМО-вырождением и симметрией, которые зависят строго от электронной природы заместителя. Рационализация вкладов ВЗМО в NICS является ключевой из-за их сильного влияния на общее магнитное поведение борановых остовов и, следовательно, на их магнитную ароматичность и антиароматичность.

ИК- спектр поглощения $Rb_2B_9H_9$ имеет следующие полосы поглощения в области валентных колебаний υ(B-H), $см^{-1}$: 2540, 2478, 2445 и 2415; υ(B-B), $см^{-1}$: 660, 590; и в области деформационных колебаний δ (B-B-H) $см^{-1}$: 1050, 995, 960, 882 [ ]. В КР концентрированного водного раствора $Na_2B_9H_9$ полосы при 2510, 2455, 890, 800, 760 $см^{-1}$ имеют очень слабую интенсивность [50].

Для некоторых солей с анионом $B_9H_9^{-2}$ известны некоторые количественные физико-химические данные [25]: растворимость в воде при 25^0C и плотность некоторых *клозо*-нонаборатов. Как правило, в ряду солей с катионами щелочных элементов плотность увеличивается с укрупнением катиона, кроме натриевой соли, что можно объяснить различным составом гидратов. Плотность ионоборатов с органическими катионами уменьшается с увеличением объема катиона. Глубина терморазложения солей с $B_9H_9^{2-}$ при статическом нагревании (табл. 10).

Общей для всех *клозо*-нонаборатных анионов закономерностью является увеличение устойчивости солей $M_2B_9H_9$ при переходе от Li^+ к Cs^+. В случае солей с органическими катионами такой закономерности в изменении термической устойчивости нет. Термораспад соединений с органическими катионами протекает, по-видимому, однотипно и определяется стабильностью органического иона. Термораспад негидратированных нонаборатов в инертной атмосфере для M^+=Li^+ - Cs^+ протекает до боридов примерного состава $M_{1-2}B_{7-9}$. Для определения температурного интервала существования солей с $B_9H_9^{2-}$ со щелочными металлами в [25] выполнено статическое нагревание образцов при атмосферном давлении в температурном интервале 450-750^0C с интервалом 10^0C в токе азота с выдержкой при заданной температуре 15 мин. В [25] приведены данные термогравиметрического анализа некоторых нонаборатов (табл. 10).

Таблица 10. Глубина разложения $B_9H_9^{2-}$ при статическом нагревании солей $M_2B_9H_9$ (M=K, Rb, Cs), %

T^{0}C	400	450	460	470	480	520	530	540	550	560
$K_2B_9H_9$	5	35	80	97	100	-	-	-	-	-
$Rb_2B_9H_9$	1	7	10	12	15	73	96	100	-	-
$Cs_2B_9H_9$	1	5	6	11	13	50	55	81	98	99

Дегидратация литиевой соли протекает в один этап с отщеплением $5H_2O$ при 99-110^{0}C. Дегидратация натриевой соли протекает в два этапа с отщеплением сначала $2H_2O$ при 75-100^{0}C, а затем одной при 210-225^{0}C. В обоих случаях конечными продуктами разложения являются бораты за счёт реакции между $B_9H_9^{-2}$ и оставленными молекулами воды. Термическое разложение нонаборатов с органическими катионами во всех случаях сопровождается экзотермическими эффектами и потерей массы, связанной с разложением органических катионов. Наиболее стабильной солью с анионом $B_9H_9^{2-}$ из всех изученных в [9, 25] является $Cs_2B_9H_9$, который не разрушается полностью даже при выдерживании при 600^{0}C в течение часа. В [9, 25] показано, что при совместном пиролизе $Na_2B_9H_9 \cdot 7H_2O$ и $NaB_3H_8 \cdot 3C_4H_8O_2$ при 150^{0}C в течение 5 часов были получены в основном соли анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ с небольшим количеством $B_9H_9^{2-}$ и кислородсодержащих боранов.

Все изученные соли нонаборатов нерастворимы в неполярных растворителях (CCl_4, C_6H_6, толуоле, алканах), а в полярных органических растворителях растворимость уменьшается от Li^+ к Cs^+. $Li_2B_9H_9 \cdot 9H_2O$ и $Na_2B_9H_9 \cdot 7H_2O$ хорошо растворимы в ацетоне, метаноле, этаноле, пропаноле, тетрагидрофуране; $K_2B_9H_9$ умеренно растворима в этих растворителях; $Rb_2B_9H_9$ и $Cs_2B_9H_9$ практически нерастворимы; соли $(CH_3)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$ растворимы в тетрагидрофуране; с $(C_6H_5)_4P^+$ – в ацетонитриле. В водных растворах кислот нонабораты разрушаются с образованием боратов и борной кислоты. В табл. 11 приведены данные по растворимости ряда солей с $B_9H_9^{2-}$ в воде.

Таблица 11 Растворимость в H_2O при 25^{0}C и плотность *клозо*-нонаборатов.

Соединение	Плотность, г/см^3	Растворимость	
		г/100г H_2O	ммоль/100г H_2O
$Li_2B_9H_9 \cdot 9H_2O$	1,13	62,5	221,1
$Na_2B_9H_9 \cdot 7H_2O$	1,33	237,3	851,7
$K_2B_9H_9$	1,26	25,3	137,0
$Rb_2B_9H_9$	1,95	1,5	5,4
$Cs_2B_9H_9$	2,43	0,5	1,3
$[(CH_3)_4N]_2B_9H_9$	1,36	0,7	2,7
$[(C_4H_9)_4N]_2B_9H_9$	1,08	0,7	1,2
$[(C_6H_5)_4P]_2B_9H_9$	1,80	0,014	0,018

В нейтральных и щелочных растворах, наоборот, они устойчивы. Раствор $[(C_6H_5)_4P]_2B_9H_9$ в ацетонитриле неустойчив на воздухе и окисляется кислородом, находящимся в воздухе и ацетонитриле [26]. То же самое наблюдается и для раствора $[(C_4H_9)_4N]_2B_9H_9$ в дихлорметане [27]. Анион $B_9H_9^{2-}$

неустойчив в присутствии некоторых катионов металлов (Fe^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}), которые могут его окислять. С катионами серебра образуется неустойчивая соль, которая легко разрушается от воздействия света или при нагревании. Полярографические исследования полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ показали, что наиболее неустойчивым к окислению среди изученных анионов является $B_9H_9^{2-}$

$B_9H_9^{2-} < B_{11}H_{11}^{2-} < B_{10}H_{10}^{2-} < B_{12}H_{12}^{2-}$ [19]

Потенциал полуволны для аниона $B_9H_9^{2-}$ составляет 0,15 в [19].

В таблице12 представлены данные по температурам начала разложения солей $M_2B_9H_9$ в атмосфере азота [9, 25].

Таблица 12. Температуры начала разложения солей $M_2B_9H_9$ в атмосфере азота.

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	$(CH_3)_4N^+$	$(C_4H_9)_4N^+$	$(C_6H_5)_4P^+$
T^0C	130	260	470	530	550	315	227	185

$B_{10}H_{10}^{2-}$

Впервые возможная структура аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ была высказана сразу после его открытия в 1959 г. на основании ^{11}ВЯМР спектров (раствор $[(CH_3)_4N]_2B_{10}H_{10}$) и ИК спектров [97]. Оказалось, что структура $B_{10}H_{10}^{2-}$ основана не на низкосимметричной основе декаборана $B_{10}H_{14}$ [4, 10, 98], а на высокосимметричной близкой к пентаборану-9 B_5H_9 основе [99]. Расчёт МО в простейшей форме привёл к замкнутой электронной системе $B_{10}H_{10}^{2-}$, в которой из 21 электронной пары десять используются для B-H связей и три для каждой B_5- группы, подобно B_5H_8 [121]; и пять электронных пар для связывания между 16 оставшихся sp^3 орбиталей восьми почти экваториальных атомов бора. Таким образом, получается D_{4d} структура. В 1962 году структура аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ была установлена методом РСА на монокристалле $Cs_2B_{10}H_{10}$ [100], что подтвердило симметрию D_{4d} аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ (рис. 2.18).

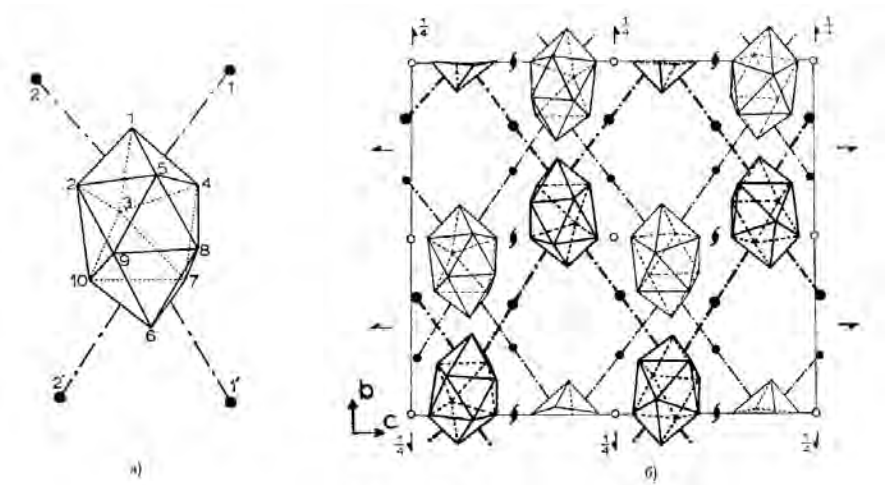


Рис. 2.18. Структура комплекса $[Cu_2B_{10}H_{10}]$ (а) и проекция этой структуры вдоль оси а (б).

В процессе синтеза соединений с тяжёлыми металлами и $B_{10}H_{10}^{2-}$ сразу была принята возможность ковалентного связывания с такими ионами как Ag(1), Cu(1), Hg(1) и Tl(1), потому что эти соединения были нерастворимы в воде, но растворимы в некоторых органических растворителях, таких как ацетонитрил, и поэтому был взят не гидрат декабората калия, а $Cu_2B_{10}H_{10}$. ^{11}B ЯМР спектры раствора $Cu_2B_{10}H_{10}$ в ацетонитриле (рис. 2.19) показали, что анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ несколько деформирован за счёт связи с Cu(1), и структуры, полученные экспериментально, это подтверждают [100, 101].

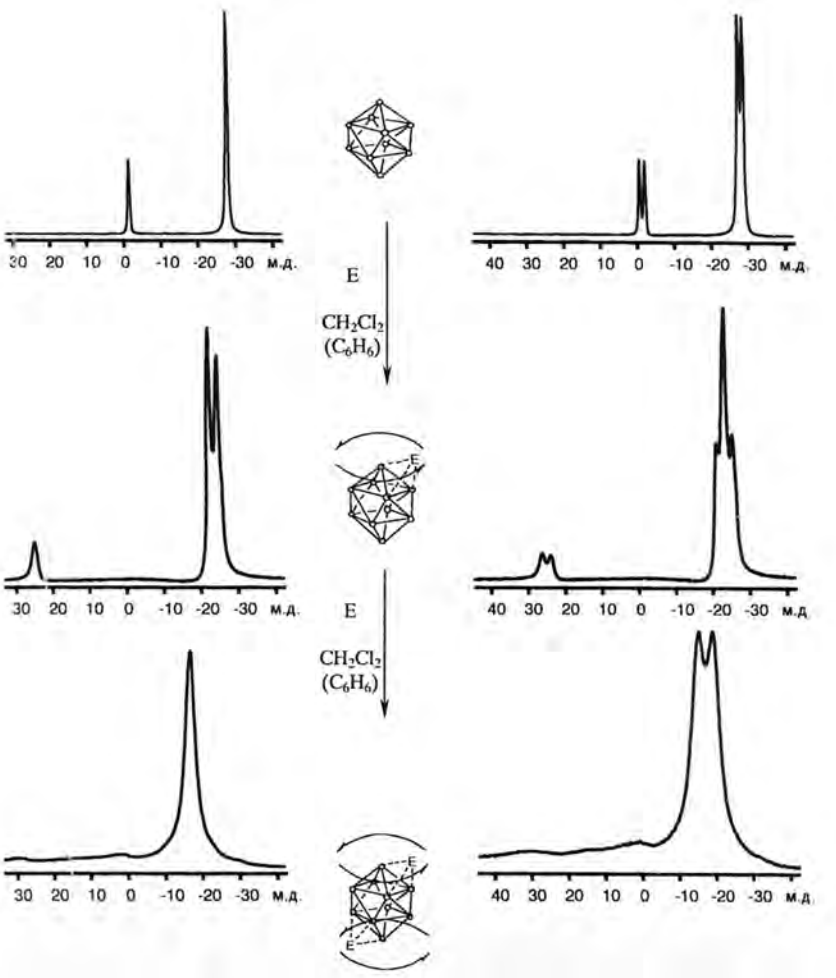


Рис. 2.19. Спектры ЯМР ^{11}B (справа) и $^{11}B\{^1H\}$ (слева) солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии кислот Льюиса. E – электрофил (кислота), заряд частиц не показан.

На первом этапе были определены элементарные ячейки и пространственные группы для $K_2B_{10}H_{10}•xH_2O$ (Pnna, 16 формульных масс; a=17,96; b=16,71; c=14,07 Å) для $[(CH_3)_4N]_2B_{10}H_{10}•xH_2O$ (C222; 16 формульных единиц; a=25 Å, b=14,2 Å; c=16,1 Å) и для $(NH_4)_2B_{10}H_{10}•xH_2O$ ($P2_1/C$; 8 формульных единиц; a=11,6 Å; b=8,7 Å и c=23,3 Å) [4]. На втором этапе было проведено РС-исследование $Cu_2B_{10}H_{10}$, полученного из $Na_2B_{10}H_{10}$ и избытка $Cu(ClO_4)_2$. Пространственная группа монокристалла $Cu_2B_{10}H_{10}$ Pcab с параметрами a=10,11±0,01; b=11,36±0,01; c=14,50±0,01 Å; измеренная плотность 1,91 г/см^3, элементарная ячейка имеет 8 формульных единиц. Полиэдр $B_{10}H_{10}^{2-}$ представляет собой двухшапочную квадратную антипризму с D_{4d} симметрией. Восемь вершино-экваториальных B-B связей имеют среднюю величину 1,73 (3) Å; восемь B-B связей в тетрагональных пирамидах – 1,87 (3) Å и восемь B-B связей между экваториальными зонами 1,80 (4) Å. Межатомные расстояния Cu-B находятся в интервале 2,14-2,33 Å. Между геометрией тетрагональной пирамиды в $B_{10}H_{10}^{2-}$ и пентаборана B_5H_9 имеется некоторое сходство, и полагают, что это сходство распространяется и на природу химического связывания [102]. Более того, ЛКАО-МО расчёты [87] показывают, что общий порядок B-B связи 0,56 для вершина-ребро, 0,40 – для ребро-ребро и 0,51 для связей в поперечнике экватора в модели, в которой все B-B связи предполагаются равными. Действительно, эти порядки связей были рассчитаны [87] до эксперимента, и их обратная корреляция с межъядерными расстояниями есть пример успешного предсказания теории ЛКАО-МО. Что касается расстояния Cu…B, то первая интерпретация основана на предположении, что атом Cu(1) имеет sp-гибридизацию, причём гибрид образует 3-центровую связь с ребром B-B иона $B_{10}H_{10}^{2-}$. Для Cu(1) sp- радиус 1,18 Å (из величины 1,84 Å связи Cu-O в твёрдом Cu_2O) плюс радиус простой связи бора 0,84 Å дают 2,02 Å для полной простой связи, но увеличение на 0,11Å для восстановления порядка связи до 2/3 сделано согласно уравнению Полинга $D^{II} - D^{I} = 0{,}6\log(n^{I}/n^{II})$, так что Cu(1)...B расстояние должно быть 2,13 Å.

Второе возможное объяснение основано на тетраэдрическом (или бисфеноидальном) связывании Cu(1) с четырьмя соседями, для которого sp^3 радиус в 1,35 Å может быть прибавлен к борному радиусу в 0,84 Å, что в сумме даёт 2,19 Å для Cu(1)…B расстояния, но связи должны, очевидно, совершенно соответствовать и, следовательно, быть на несколько сотых ангстрема меньше, чем эта величина.

Четыре связи от Cu(1) могут требовать участия некоторых d-орбиталей по этой интерпретации, особенно с точки зрения небольших B-Cu-B углов, когда оба атома бора принадлежат одному $B_{10}H_{10}^{2-}$. В любом случае наблюдаемые расстояния Cu(1)…B рассматриваются как ковалентные связи. Ионное $Cu^+…B^-$ расстояние должно быть 0,96 Å - 1,6 Å = 2,6 Å значительно больше, чем наблюдаемое в $Cu_2B_{10}H_{10}$. К сожалению, молекулярная масса $Cu_2B_{10}H_{10}$ в ацетонитрильном растворе не определялась. На основании ^{11}B ЯМР-спектров в эфирных растворах установлено образование парамагнитных частиц, образующихся при взаимодействии $CuCl_2$ с $B_{10}H_{10}^{2-}$ с частичным восстановлением Cu(II) и образованием интермедиата $ClCu(II)B_{10}H_{10}^{2-}$ Cu(I) и близких к этому частиц, как полагают со значением g=2,018 [101].

Диспропорционирование интермедиата приводит к $Cu_2B_{10}H_{10}$. Через 10 лет структура $Cu_2B_{10}H_{10}$ была детально рассмотрена в [103], особенно проблема ковалентности связи Cu с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$. Авторы постулировали положения: или sp-гибридизированные АО Cu(I) образуют 3c2e связи с B-B рёбрами, или sp^3-гибридизировские АО Cu(I) взаимодействуют с четырьмя ближайшими атомами бора. Последняя интерпретация связи Cu с борным остовом маловероятна, так как углы B-Cu(I)-B были острыми (44,6-46,9^0, не совсем корректны для движения в твёрдом теле). Третья интерпретация ковалентного связывания Cu(I) с борным каркасом, не упоминавшаяся в [100], – это возможное вовлечение экзо-полиэдрических атомов водорода в связь с sp^3-гибридизированными АО меди, с образованием таким образом 3c2e мостиковых связей Cu-H-B. На наличие подобного взаимодействия указывают факты в ИК спектрах $Cu_2B_{10}H_{10}$ (рис. 2.20) [28-30, 103].

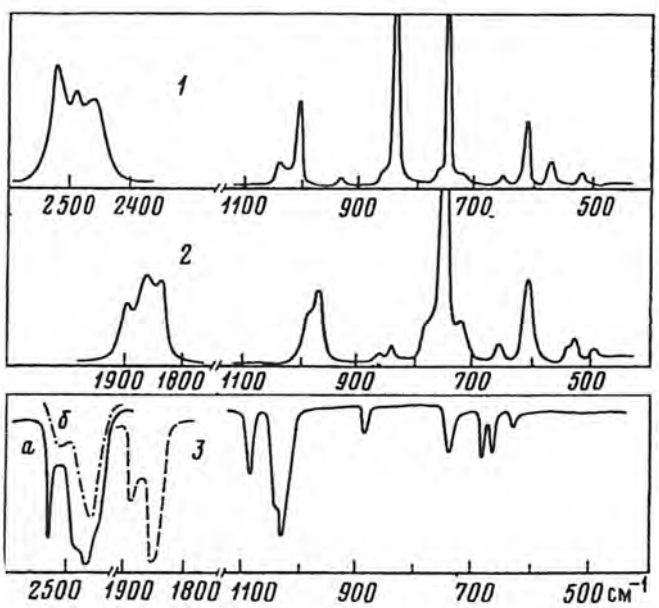


Рис. 2.20. Спектры КР растворов: 1 – соли $K_2B_{10}H_{10}$ в H_2O; 2 – кислоты $(D_3O)_2B_{10}D_{10}$ в D_2O; 3 – ИК-спектр соли $K_2B_{10}H_{10}$: а – суспензия в вазелиновом масле; б – раствор в воде. В области 1800-1900 см$^{-1}$ для сравнения пунктиром приведён спектр раствора $(D_3O)_2B_{10}D_{10}$ в D_2O.

Так, в дополнение к четырём валентным колебаниям B-H связи (при 2510, 2535, 2560 и 2570 см$^{-1}$ в Nujol) в ИК спектре присутствует широкое поглощение при 2100-2300 см$^{-1}$. В [104] отмечено, что эта широкая полоса, а также полосы поглощения, характеризующие $B_{10}H_{10}^{2-}$ при 1015 и 1070 см$^{-1}$, были проигнорированы. С другой стороны, в [105] отмечены полосы поглощения мостиковых связей Cu-H-B при 2045 (широкая) и 2100 см$^{-1}$ (широкая, Nujol) для комплекса $[(C_6H_5)_3P]_2Cu(I)B_3H_8$; полоса поглощения при 2300-2100 см$^{-1}$ в ИК спектре $Cu_2B_{10}H_{10}$ сравнима с этой областью.

ИКС исследование дейтерированного соединения $Cu^I_2B_{10}D_{10}$ в диапазоне 1800-2500 $см^{-1}$ показало, что валентные колебания B-D находятся при 1885, 1905, 1925 и 1935 $см^1$, а также широкая полоса поглощения с центром 1655 $см^{-1}$ (Nujol). Отношение υ(BH)/υ(BD) определено как 1,33 (рассчитанное 1,35) для всех пяти полос поглощения; эти данные соответствуют Cu-H-B связевым взаимодействиям в синтезированном комплексе $[(C_6H_5)_3P]_2Cu^IB_{10}H_{10}Cu^I[(C_6H_5)_3P]_2$ (из $Cu^I_2B_{10}H_{10}$ и трифенилфосфина в спиртовом растворе). ИК спектры содержат две широкие полосы поглощения при 2230 и 2325 $см^{-1}$, соответствующие Cu-H-B валентным колебаниям. Определённые в [100] межатомные расстояния Cu-B от 2,06 до 2,33 (в среднем 2,20 Å) не согласуются с твердотельным мотивом. Принимая радиус бора (в простой связи) 0,88 Å [106] и sp-радиус Cu(I) 1,17 Å [106], получаем, что длина простой связи Cu-B должна быть удлинена примерно на 0,15 Å по сравнению с наблюдаемым значением. В результате величина межатомного расстояния Cu-B в 2,20 Å будет соответствовать 3c связи, в которой атом Cu (I) связан с двумя B-B рёбрами в борном полиэдре. Тогда порядок связи будет примерно на 0,5 Å от соотношения Полинга [107]:

$D(n) = D(l) – 0,60\log(n)$, где n – порядок связи.

Оценённая ковалентная связь Cu-B будет, вероятно, оставаться 2,33 Å. В альтернативном варианте с sp^3Cu(I) радиусом в 1,35 Å [108] получим для Cu-B связи 2,23 Å и, если к этому прибавить ковалентный радиус бора 0,88 Å, можно получить для Cu-B ковалентной связи значение 2,33 Å. Что касается атомов водорода, то в предположении их большого разупорядочения относительно локальной D_{4d} симметрии и с учётом информации от РСА аналогичных соединений [108, 109], то четыре расстояния Cu(I)-H находятся в интервале 1,6-2,2 Å и четыре Cu_2(I)-H расстояния – 1,7-2,1 Å. Один из этих атомов водорода находится между двумя атомами меди на расстоянии 2,1 Å от каждого. Это расстояние в 2,1 Å, определённое с точностью ±0,02 Å, может быть принято как индикатор прочности Cu-H взаимодействия. Оно несколько длиннее, чем сумма ковалентных радиусов, и указывает, что порядок связи меньше 1. Конечно, sp-гибридизированный атом Cu может не согласоваться с геометрическими позициями и со связью Cu-H в этих соединениях. Однако, сумма sp-радиуса Cu в 1,17Å и радиуса H в 0,31Å [107] даёт 1,48Å, что согласуется с Cu-H связью в 1,46Å в двухатомном гидриде CuH [107]. Тем не менее это расстояние значительно меньше, чем расстояние Cu-H в $Cu_2(1)B_{10}H_{10}$. Если же взять сумму sp^3-гибридизированного радиуса Cu (1,35Å) и радиуса H (0,31 Å), то получаем для длины Cu-H связи величину 1,66 Å, что согласуется с самыми коротким рассчитанным Cu-H расстоянием, но на 0,44 Å короче наиболее надежной величины. Прибавление 0,24 и 0,54 Å для достижения средней и наиболее длинной Cu-H связи, соответственно, указывает на значительное сокращение порядка связи более, чем ожидаемое сокращение при переходе от одинарной связи к трёхцентровой; вероятно, порядок связи уменьшается на 0,2 в случае 2,1 Å Cu-H расстояния. И, наоборот, различие между мостиковыми и концевыми B-H расстояниями в B_2H_6 составляет только 0,14 Å [110].

Таким образом, имеются три подхода и описано Cu-H^{I}-B взаимодействия. Первый – использование изогнутых связей от sp^3 Cu к B, что будет аппроксимировать геометрию Cu-H-B связей и облегчать угловые ограничения, имеющиеся против простых sp^3 Cu-B связей. Такие изогнутые связи согласуются со слегка укороченными Cu-B расстояниями. Позиции водорода согласуются с такой разупорядоченной тетраэдрической геометрией. Второй подход – возвратное связывание атомов водорода аниона с Cu(1) будет повышать прямое Cu-B связывание. Третий – теоретическое изучение диборана B_2H_6 [111] и борогидрида бериллия $Be(BH_4)_2$ [112, 113] показали, что B-B и (Be-B) заселённости перекрывания могут быть сравнимы с таковыми для B-H (Be-H). В особенности в B_2H_6 заселённость перекрывания B-B составляет 0,29, тогда как таковая для B-$H_{мост.}$ – 0,39. В $Be(BH_4)_2$ заселённость перекрывания B-Be равна 0,26, а для Be-$H_{мост.}$ – 0,31 и B-$H_{мост.}$ – 0,52. Эти заселённости перекрывания указывают, что в оценке относительной важности взаимодействия металл-водород и металл-бор при рассмотрении связи металл-водород-бор заключена некоторая доля опасности. Иными словами, можно сказать достоверно, что имеются взаимодействия Cu-B и Cu-H-B в комплексах Cu(1) с борогидридными анионами BH_4^-, $B_3H_8^-$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$. Межатомные расстояния Cu-H в 1,8-2,1 Å, вероятно, указывают на меньшие, чем полные мостиковые связи, даже если в ИК-спектрах наблюдаются модификации по сравнению с ИК- спектрами концевых B-H. Что касается природы связи в самом анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$, то МО расчёты двухшапочной квадратной антипризмы $B_{10}H_{10}^{2-}$ [4] показали, что обе орбитали ВЗМО и НСМО дважды вырождены. Прибавление или удаление двух электронов от 22, участвующих в каркасном связывании, будет генерировать парамагнитные реакционные частицы, если нет возможности изменить симметрию. *Клозо*-структура совместима с 11 каркасными связевыми парами, а не с 10 или 12. С этими 11 каркасными связевыми парами можно представить в форме трёх двухцентровых и восьми трёхцентровых локализованных связей различным способом [114]. Средние порядки связи B-B трёх типов имеют величины 0,583 (a), 0,375 (b) и 0,416 (c) и фактически длины связей: a=1,73, b=1,86 и c=1,81 Å [16]. Таким образом, последовательность a<c<b хорошо коррелируется с последовательностью уменьшения порядка связи. Более того, общий порядок связи для всех типов каркасного атома равен 2,33^{1} для шапочных (полярных) атомов с к.ч.=4, и 2,16^{1} для других (тропикальных) атомов с к.ч.=5, указывая, что атомы с более низким к. ч. образуют ряд связей с более высоким порядком, чем их соседи с более высокими к. ч. Таким образом, эти сети локализованных связей обеспечивают удовлетворительное обоснование для межатомных расстояний и распределения зарядов в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$, и большое количество альтернативных схем, совместимых с требованием связанности в этом анионе предполагает выгоды от значительной резонансной стабилизации, что действительно наблюдается из их химии [115].

Спектр ЯМР ^{11}B аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ имеет низкопольный и высокопольный дублеты с отношением интенсивностей 1:4 (δ=18,8 м.д (относительно триметоксибора $B(OCH_3)_3$) с j_{B-H}=138 Гц и δ=47,0 м.д., j_{B-H} =125 Гц, соответственно) (рис. 2.19). В ^{1}НЯМР- спектре от экваториальных протонов при

60 мГц наблюдается наличие уширенного квартета с δ=-0,9 м.д. и j_{B-H}=-124Гц [116-119]. Вершинные протоны дают более разрешённый квартет с δ=-4,3 м.д. и j_{B-H}=140Гц. При частоте 19,2 мГц спектр имеет два острых синглета (1;4) с δ=-0,9 и -4,3 м.д. В ИК-спектре наблюдаются следующие полосы поглощения связей в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$, $см^{-1}$: 2532 с пл. 2470, 1070, 1015, 720 [29, 30, 119] (рис. 2.20). Соли с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ не поглощают в видимой и УФ области. Со ссылкой на частное сообщение в [75] указывается, что анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ при низких концентрациях водных растворов характеризуется интенсивным переходом при 2000-2100 Å. Потенциал полуволны, измеренный полярографией в водных растворах, составляет 0,85 в [104]. Термическая устойчивость солей с $B_{10}H_{10}^{2-}$ весьма высока. Так, соединение $Cs_2B_{10}H_{10}$ выдерживает длительное нагревание в вакууме до 600^0C [104]. Анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ характеризуется большим диамагнетизмом ($-\chi x10^6$=165 $см^3$/моль) для $K_2B_{10}H_{10}$ [104, 116, 120] и превышает на 30 $см^3$/моль аддитивный атомный вклад, что доказывает наличие резонансной стабилизации подобно ароматическим молекулам, а также уменьшенное отталкивание ближайших соседей, связанное с низкими электрон-орбитальными отношениями. Этот эффект отражается на длине связей [100, 107] и приводит к 0,88 Å для радиуса тетраэдрического атома бора и 0,81 Å для радиуса атома бора в металле. Действительно, уравнение Полинга $D = D_1 - 0,6 \log n$ ведёт к радиусу бора в простой связи 0,80Å для $B_{10}H_{10}^{2-}$ и 0,78Å для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. С другой стороны, длина связи B-H в BH_4^- равна 1,255Å [122], тогда как эта связь в BH составляет 1,232 Å [123], так что радиусы бора 0,885 или 0,86 Å определены. Различные простые связи B-H с 4-координационным атомом бора по большей части находятся в диапазоне 1,57 Å или немного больше, что предполагает радиус бора в 0,91 Å, если это действительно простые связи [124, 125]. Если имеется простая связь у атома бора, то его радиус в 0,89 Å приемлем при наличии 3-х или меньше числа соседей, связанных с бором, но если в «валентном конусе», определённом относительно внешней B-X связи, имеется 4 соседа, то необходимо использовать радиус 0,84 Å, а при пяти соседних атомов необходимо использовать 0,79 Å.

Анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ устойчив к кислотному гидролизу и по устойчивости лишь немного уступает аниону $B_{12}H_{12}^{2-}$. Кислота $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$ как и $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ по силе сравнима с серной [19, 22]. В 3N водном растворе соляной кислоты при 95^0C происходит лишь медленный гидролиз *клозо*-декаборатов, заметный гидролиз наблюдается лишь при 200^0C [18] или в присутствии платиновой черни. В нейтральных и щелочных растворах анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ устойчив. В [20, 30] приведено калориметрическое изучение процесса окисления $B_{10}H_{10}^{2-}$ перманганатом в водном растворе. Стандартная энтальпия образования $B_{10}H_{10}^{2-}$ (aq) составляет 22±5 ккал/моль, стандартная энтропия - 60±4 эе., стандартный изобарно-изотермический потенциал образования -65±5 ккал/моль. Эти данные показывают высокую стабильность аниона, причём в большей степени кинетическую, чем термодинамическую. Калориметрические данные были получены для реакции:

$B_{10}H_{10}^{2-}(aq) + 14MnO_4^-(aq) + 18H_2O = 10B(OH)_4^-(aq) + 14MnO_2(s) + 6OH^-(aq)$ [30]

Были также определены энергии стабилизации анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [20], исходя из локализации связей B-B, B-H и B-B-B, в $B_{10}H_{10}^{2-}$ и распределения по ним электронов: 10 B-H, 3 B-B и 8 B-B-B, причём последние восемь не могут рассматриваться как одинаковые. Для модели связывания между апикальными атомами бора и их соседями в основу была взята структура пентаборана-9 [29]. Оценена также энтальпия гидратации $B_{10}H_{10}^{2-}$ по двум реакциям:

$10B(s) + 10H(q) + 2e(q) = B_{10}H_{10}^{2-}(q)$ DH =- 1924 ккал

$B_{10}H_{10}^{2-}(q) + 2H^{+}(r) = 2H^{+}(aq) + B_{10}H_{10}^{2-}(aq)$ DH = -660±10 ккал

В результате для энергии гидратации $B_{10}H_{10}^{2-}$ получено – 140 ккал/моль с использованием стандартной методики [31].

$B_{11}H_{11}^{2-}$

Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ был предсказан теоретически в 1961 г. [126], и после открытия аниона в 1966 г [78] длительное время его строение устанавливалось на основании только спектроскопических данных. По аналогии с изоэлектронным карбораном $B_9C_2H_{11}$ ему приписывали геометрию октадекаэдра. Многие формальные сходства имелись также между анионом $B_{11}H_{11}^{2-}$ и ранее синтезированными $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Как, например, в габитусах кристаллов. ^{11}BЯМР-спектр водного раствора $[Cs(CH_3)_4N]$ $B_{11}H_{11}$ имеет два дублета при δ = 35,0 и 47,4 (19,3 МГц) м.д. с J=25 Гц с относительными интенсивностями 10:1 (рис. 2.21).

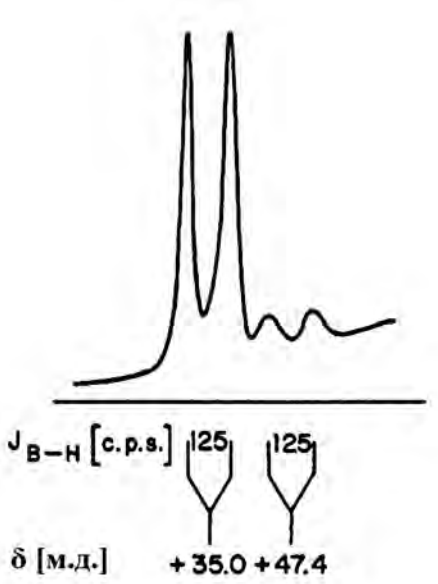


Рис. 2.21. ^{11}B ЯМР спектр $Cs\{(CH_3)_4N\}B_{11}H_{11}$ в H_2O при 19.3 Мс

Протонный спектр является мультиплетом, а при подавлении от ^{11}B переходит в острый синглет при ~8,18 м.д. [78]. Эти данные позволяют предложить структуру октадекаэдра. Более детально ЯМР спектроскопические исследования аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ выполнены в [73]. ^{11}BЯМР- спектр $[(C_2H_5)_4N]_2B_{11}H_{11}$ в смешанном растворе ДМФ-ацетон-метанол были выполнены при 32,1 МГц, также показали дублет с 16,95 м.д. (J(B-H)=130 Гц) относительно $BF_3{\bullet}O(C_2H_5)_2$). Этот дублет коллапсирует в синглет ($w_{1/2}$=24 Гц) при 30^0 (при подавлении от ^1H), как это имеет место с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ [127]. ^1HЯМР- спектр при 30^0 содержит широкий квартет с шириной ~ 600 МГц, а при – 93^0 остается один пик при 2,25 м.д. (относительно тетраметилсилана). Авторы как результат этого исследования предложили для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ структуру C_{2v}, аналогичную $B_9C_2H_{11}$ или C_{5v} – структуру икосаэдра, но без одной вершины. Нужно отметить, что эти две структуры очень близки друг другу (рис. 2.22) – требуется лишь небольшое перемещение BH частицы от C_{5v} через C_{2v} к другой C_{5v} и другой C_{2v}.

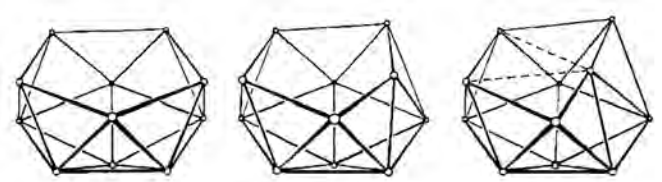


Рис. 2.22. Взаимное преобразование геометрических конфигураций в остове кластера B_{11}. Структура слева обладает симметрией C_{5v}, справа – C_{2v}. Структура посередине – интермедиат.

Такой процесс имеет низкий активационный барьер. Структура C_{5v} для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ рассматривается как высоко идеализированная, так как теория 3-центровых связей в боранах [114] не даёт приемлемой валентной структуры, а упрощённая теория МО [4] указывает на открытую структуру. В целом это указывает на достаточно высокую лабильность структуры $B_{11}H_{11}^{2-}$ из-за наличия одного атома бора с координационным числом 6 (кроме связи с водородом), что ослабляет его связанность в борном остове. В [69] показана способность анионов $B_nH_n^{2-}$к изомеризации, включая спонтанную измеризацию $B_{11}H_{11}^{2-}$ в растворе при относительно низких температурах. Структуры C_{2v} и C_{5v} очень близки, и требуется лишь очень небольшое движение фрагмента BH для перехода одной из них в другую конфигурацию. При такой низкой энергии активации можно иметь в молекуле смесь всех атомов бора, даже при температуре -90^0C. Структура C_{5v} рассматривается как очень высокоидеализированная, т. к. теория центральной 3c2e связи [4] боранов не даёт приемлемой валентной структуры, а упрощённая теория Липскома [77, 87] указывает на открытую структуру. Эти трудности можно устранить или исключением влияния растворителя, или деформацией C_{5v} структуры. Таких трудностей нет со структурой C_{2v} для $B_{11}H_{11}^{2-}$, который в этом случае может

быть описан в термах отдельных 3-центровых связей к 11-ой BH единице и остающихся каркасных связей, отобранных из таковых для $B_{10}H_{14}^{2-}$, совместимых с этими 3 связями. В результате авторы предпочитают для $B_{11}H_{11}^{2-}$ структуру C_{2v}, образующуюся в результате изомеризации идеализированной C_{5v}. В [69] приведено ЯМР-исследование аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ при температурах ниже -73^{0}C и подтверждено наличие дублета в ^{11}B ЯМР-спектре за счёт ^{11}B-^{1}H спин-спинового взаимодействия. К тому же исследование показало явное несогласование с любой жёсткой 11-атомной структурой, сохраняя абсурдную возможность плоского 11-атомного кольца.

Фактически все кристаллографические данные для 11-атомных борных кластеров подтверждают идеализированную C_{2v} с октадекаэдрической формой. Это относится к карборанам и металлоборанам [128, 129]. Низкотемпературные ^{11}B ЯМР исследования при 80,5 МГц показали, что использование противоионов от натрия до органических катионов, подобных тетра-n-бутиламмонию, варьирование среды от водного раствора до смесей вода-метанол к смеси с тетрагидрофураном и дихлорметаном и смеси дихлорметан-толуол не меняет по существу ^{11}BЯМР-спектра в форме дублета за счёт B-H спин-спинового взаимодействия, который уширяется при понижении температуры до области, когда вязкость растворителя заметно возрастает [69]. Вопрос о структуре аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ был выяснен в 1999 г. прямым РСА двух монокристаллов состава $[Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11}$ (I) и $[NBzlEt_3]_2B_{11}H_{11}$ (II) (THP-тетрагидрофуран, $NBzlEt_3$-бензилтриэтиламмоний) [130-134].

Экспериментальные РСА параметры $[Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11}$ и $[NBzlEt_3]_2B_{11}H_{11}$ приведены в таблице 13.

Таблица 13. РСА параметры монокристаллов $[Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11}$ и $[NBzlEt_3]_2B_{11}H_{11}$

Характеристики	$[Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11}$ (I)	$[NBzlEt_3]_2B_{11}H_{11}$ (II)
Пространственная группа	$P2_1/c$ (14)	$P2_12_12_1$ (19)
a/pm	1555,2 (8)	973,7 (4)
b/pm	1516,6 (6)	1781,1 (3)
c/pm	1899,5 (7)	1846,0 (6)
$\beta 1^0$	114,02 (4)	
v/nm^3	4,092 (4)	3,202 (2)
z	4	4
Рассчитанная плотность, г/см^3	1,072	1,069
Размеры кристалла /мм^3	0,8: 0,8: 0,15	0,7: 0,3: 0,3
Коэффициент поглощения /мм$^{-1}$	0,061	0,052
Независимые отражения, число	9857	7334
$2\theta_{max} I^0$	56	55
R	0,073	0,073
R_w		0,054
wR2	0,212	

Схематически вид окружения катиона и аниона в элементарной ячейке (1) приведены на рис. 2.23 и 2.24.

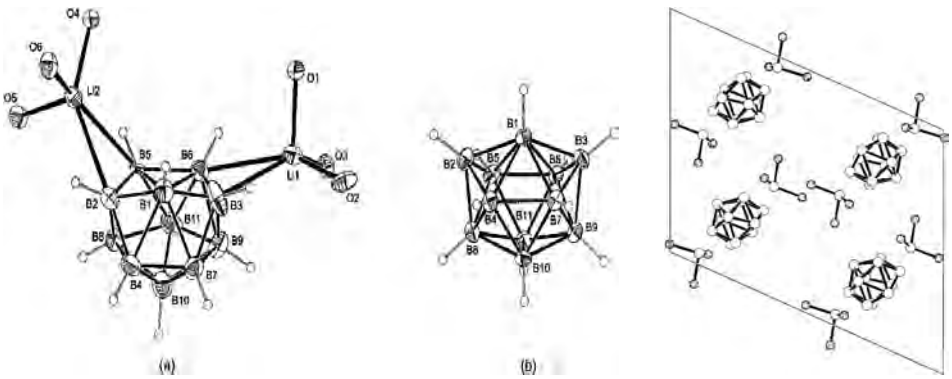


Рис. 2.23 (Слева). Структура $[Li(thp)_3]_2[B_{11}H_{11}]$ (a) и $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ в составе $[NbzlEt_3]_2[B_{11}H_{11}]$ (b).

Рис. 2.24 (Справа). Схематическое изображение катионов и анионов в кристаллической ячейке $[Li(thp)_3]_2[B_{11}H_{11}]$. Показаны только атомы B, Li и O.

Показаны только атомы бора, лития и кислорода, остальные опущены. В таблице 14 приведены межатомные расстояния B-B.

Таблица 14. Длины связей B-B (Å)

Связь	$[Li(THP)_3]_2B_{11}H_{11}$	$[NBzlEt_3]_2B_{11}H_{11}$
B1-B2	1,651 (6)	1,747 (6)
B1-B3	1,565 (5)	1,747 (6)
B1-B4	1,959 (7)	2,024 (6)
B1-B5	2,103 (9)	1,999 (6)
B1-B6	2,159 (7)	2,026 (4)
B1-B7	1,965 (6)	1,988 (5)
B2-B4	1,652 (4)	1,658 (6)
B2-B5	1,716 (6)	1,660 (6)
B2-B8	1,737 (5)	1,743 (6)
B3-B6	1,687 (6)	1,665 (6)
B3-B7	1,731 (5)	1,664 (6)
B3-B9	1,768 (5)	1,746 (6)
B4-B7	1,799 (4)	1,861 (6)
B4-B8	1,835 (6)	1,761 (6)
B4-B10	1,766 (5)	1,779 (5)
B5-B6	1,778 (4)	1,846 (6)
B5-B8	1,762 (6)	1,783 (6)
B5-B11	1,837 (5)	1,775 (5)
B6-B9	1,770 (4)	1,785 (5)
B6-B11	1,739 (5)	1,770 (5)
B7-B9	1,780 (5)	1,795 (5)
B7-B10	1,814 (5)	1,784 (6)
B8-B10	1,717 (4)	1,767 (6)
B8-B11	1,867 (4)	1,781 (5)
B9-B10	1,845(4)	1,772(5)
B9-B11	1,757(5)	1,775(6)
B10-B11	1,758(5)	1,809(5)

В соединении (1) при ионной связи между комплексными катионом и анионом $B_{11}H_{11}^{2-}$ расстояние между ними, Li…B ~2,50 Å, а между Li и H ~2,10 Å . Общий коэффициент упаковки ~66%. Что касается соединения (II), то в нём нет заметно коротких межионных расстояний. Структура аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ близка к идеализированной C_{2v} симметрии (рис. 2.23). Двадцать семь рёбер C_{2v} октадекаэдрона можно разделить на 5 эквивалентных четвёрок, три эквивалентных дублета, и одно ребро в особой позиции. Рёбра каждой четвёрки и двойки находятся в близкой области: B1-B4, B2-B4, B4-B8, B4-B10, B8-B10, B1-B2. B2-B8, B4-B7. В то время как связи типа B1-B2 имеют одинаковую среднюю длину; другие четыре связи от высокосвязанного атома B1 в B1-B4 довольно длинны. Подобно соответствующим связям в декаборане $B_{10}H_{14}$ связи B4-B7 в $B_{11}H_{11}^{2-}$ также довольно длинны. Следует отметить, что структура аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ в форме C_{2v} окадодекаэдра была предложена задолго до его РСА-исследования на основании обсуждения электронной структуры [73, 135], затем позже ab initio расчётов [136-138]. Рассчитанные данные геометрии $B_{11}H_{11}^{2-}$ хорошо совпали с РСА соединения $[NBzlEt_3]_2B_{11}H_{11}$ [75]. В растворе высокая каркасная лабильность делает все 11 BH вершин эквивалентными, что отражается в единственном пике в ^{11}B ЯМР-спектре даже при низкой температуре [69, 135], тогда как пять групп неэквивалентных BH вершин присутствуют в рассчитанном основном состоянии C_{2v}. Для каркасных перегруппировок предложен DSD-механизм [73, 77, 76, 91, 92, 135, 138-145].

В [31, 33, 148] выполнены подробные исследования по ИК- и Раман-спектрам аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ в форме солей $K_2B_{11}H_{11}$ и $Cs_2B_{11}H_{11}$. Для недеформированного аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$, принадлежащего к C_{2v} группе симметрии, имеется 60 нормальных (колебаний) мод, распределённых следующим образом:

$\Gamma = 19A_1 + 11A_2 + 16B_1 + 14B_2$

Колебания A_1, B_1 и B_2 активны в ИК и Раман области, а колебания A_2 только в Раман области. Нормально-координатный анализ, который показывает, что частоты некоторых нормальных колебаний, имеющих близкие собственные векторы смещения, но принадлежащих к различным видам симметрии, близко совпадают. Колебательные спектры $B_{11}H_{11}^{2-}$ имеют также две низкочастотные полосы около 200 и 300 $см^{-1}$. Точные значения частот зависят от природы катиона. Примечательно, что в жёстких борных каркасах $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ нет частот ниже 588 и 515 $см^{-1}$, соответственно [30, 33, 146, 147]. Тем не менее многие спектральные особенности, в том числе υ(BH), а также каркасные «дышащие» моды $B_{11}H_{11}^{2-}$ очень похожи на спектры $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ [30-33]. Во всех солях с анионом $B_{11}H_{11}^{2-}$ имеются очень интенсивные Раман-линии при 725 $см^{-1}$ и 750 $см^{-1}$. Авторы [148] при анализе данных РСА и ИК- спектроскопии $B_{11}H_{11}^{2-}$ считают, что межатомные расстояния между B1 и B(4), B(5), B(6) и B(7) в среднем равные 2,02 Å аномально длинны для B-B связей в *клозо*-боратах, которые обычно варьируют от 1,58 до 1,99 Å [149]. Уэйд в [150] оценивал тип 6к-5к в B-B межатомных расстояниях в 1,95 Å. Такие удлинённые B-B расстояния наблюдаются также в некоторых т. н. «непослушных» *клозо*-кластерах, что типично для «хрупких» структур. Объяснение этим особенностям свойств 11-вершинных полиэдров заключается в использовании топологического

анализа функции электронной плотности в соответствии с концепцией Бэйдера «атомы в молекулах» (AIM) [151]. Этот метод полезен для понимания других электрондефицитных борановых и карборановых структур и позволяет классифицировать критические точки ρ(r) на связевые (bond critical point, *bcp*), кольцевые (ring critical point, *rcp*) или каркасные (cage critical point, *ccp*), что позволяет делить взаимодействия между соседними атомами на парные и многоцентровые. Результаты таких расчётов приведены в таблице 15.

Таблица 15. Результаты расчётов межатомных расстояний в $B_{11}H_{11}^{2}$ [130, 131, 136]

Пары атомов в каркасе	Межатомные расстояния, Å						Присутствие (3_1-1) связи, $\rho_b(r)$ критических точек в $B_{11}H_{11}^{2-}$ а.е.
	РСА данные		РСА данные		Рассчитанные для изолирован. $B_{11}H_{11}^{2-}$		
	для 5[a] [130]	для 6[a] [183]	[184]	[149]	[136]	эта р-та	
B1B(2)=B(1)B(3)	1,747 1,744	1,768 1,722	1,746	1,725	1,745	1,745	+ 0,117
B(2)B(8)=B(3)B(9)	1,743 1,746	1,786 1,757	1,753	1,746	1,760	1,759	+ 0,120
B(2)B(4)=B(2)B(5)= B(3)B(6)=B(3)B(7)	1,658 1,660 1,665 1,664	1,650 1,662 1,632 1,677	1,670	1,634	1,672	1,670	+ 0,142
B(1)B(4)=B(1)B(5)= B(1)B(6)=B(1)B(7)	2,024 1,999 2,026 1,988	2,001 2,025 2,048 1,971	2,004	1,990	2,026	2,028	-
B(8)B(10)=B(8)B(11)= B(9)B(10)=B(9)B(11)	1,767 1,781 1,772 1,775	1,804 1,757 1,731 1,772	1,785	1,760	1,790	1,789	+ 0,116
B(4)B(7)=B(5)B(6)	1,861 1,846	1,806 1,901	1,856	1,847	1,871	1,873	-
B(4)B(10)=B(5)B(11)= B(6)B(11)=B(7)B(10)	1,779 1,775 1,770 1,784	1,759 1,812 1,775 1,795	1,780	1,775	1,786	1,785	+ 0,116
B(4)B(8)=B(5)B(8)= B(6)B(9)=B(7)B(9)	1,761 1,783 1,785 1,795	1,791 1,797 1,757 1,782	1,791	1,783	1,796	1,794	+ 0,117
B(10)B(11)	1,809	1,781	1,914				+ 0,108

[a)]Соответствующие B-B межатомные расстояния кристаллографически не эквивалентны, а также являются зависимыми от заместителя и катиона.

Как видно из этих данных, значения $\rho_r(r)$ для дельтаэдров в $B_{11}H_{11}^{2-}$ сравнимы с $\rho_b(r)$ для попарных B-B взаимодействий, что типично для полиэдров бора и показывает, что 3с связывание играет почти такую же роль, как и 2с связывание; другими словами, стабилизация каркаса достигается в обоих случаях: путём аккумулирования электронной плотности вдоль локализованных рёбер и путём делокализации над триангулярной полиэдрической гранью. Электронная плотность $\rho_c(\gamma)$ в центре полиэдрического каркаса низкая, около 0,0196 а.е. и близка к таковой для других 11-вершинных каркасов. Вместе с тем результаты также показали, что нет критических точек связывания между членами каждой из следующих пар атомов бора: B(1)-B(4) B(1)-B(5), B(1)-B(6) и B(1)-B(7), а также нет локализованных на рёбрах 2с 6к-5к связей в каркасной системе $B_{11}H_{11}^{2-}$. Это очевидно ведёт к уменьшению межатомных расстояний от атома B(1) к атомам B(4), B(5),

B(6) и B(7). Также однако не найдено BCPs между атомами B(5) и B(7), для которых расстояния B-B в среднем 1,86 Å значительно короче, чем 1,99 Å, хотя сравнима с типичной ожидаемой величиной 1,79 Å для 5к-5к кластерной связи B-B. Более детальный разбор результатов топологического анализа электронной плотности представлен в следующей главе.

Таким образом, согласно анализу топологии электронной плотности с учётом AIM, шесть из 27 рёбер октадекаэдра $B_{11}H_{11}^{2-}$ специфические: B(1)-B(4), B(1)-B(5), B(1)-B(6) и B(1)-B(7) вместе с B(5)-B(6) и B(4)-B(7) не относятся к системе двухцентровых связей. Их отсутствие ведёт к наличию в структуре $B_{11}H_{11}^{2-}$ двух эквивалентных 6-членных колец, охватывающих атомы B(1, 2, 5, 11, 6, 3) и B(1, 2, 4, 10, 7, 3). Эти кольца характеризуются двумя (3, +1) BCPs с низкими значениями электронной плотности $\rho_r(y)$ в 0,070 a.e. Значения $\rho_r(r)$ для *bcp* трёхчленных колец значительно выше, все больше, чем 0,105 a.e. Таким образом, многоцентровое связывание существенно ослабляется. Эти кольца могут в некотором смысле рассматриваться как «открытые грани», хотя здесь уместно отметить, что в соответствии с расчётами [150] значение $\rho_r(r)$ для условно принятых 5-членных открытых граней, как в *нидо*-дикарбаборановом анионе 7,8-$C_2B_9H_{12}^-$, значительно ниже 0,020 a. e. Более низкое связевое взаимодействие между B(1) и B(4), B(5), B(6) и B(7) атомами (по сравнению с таковым между другими парами атомов бора) неизбежно даёт свободную мобильность этих атомов и, таким образом, учёт для низших частот широких амплитуд соответствующих колебательных «мягких мод», что включает этот ряд атомов бора. Нормально-координатный анализ показывает, что моды около 200 $см^{-1}$ A_2-типа включают в основном перемещение эквивалентных атомов B(4), B(5), B(6) и B(7). В процессе этого колебания атомы B(4) и B(6) приближаются к B(1), тогда как атомы B(5) и B(7) удаляются от него. Частота при 300 $см^{-1}$ типа B_2 отнесена к атому B(1), «качающемуся» в B(2) B(1) B(3) ручке взад и вперёд к плоскости симметрии, определённой атомами B(1), B(1)) и B(11). Таким образом, все эти данные и данные по 2,3-$C_2B_9H_{11}$, и [2-$CB_{10}H_{11}$] [31, 32] показывают, что формально замкнутые 11-вершинные полиэдры $B_{11}H_{11}^{2-}$, 2,3-$C_2B_9H_{11}$ и [2-$CB_{10}H_{11}$]$^-$ не образуются только дельтаэдрами и, следовательно, не имеют подлинной *клозо*-структуры, несмотря на наличие (2n+2) каркасных связевых электронов. Таким образом, их можно рассматривать принадлежащими к категории «непослушных» каркасов [152]. Такой взгляд на строение $B_{11}H_{11}^{2-}$ [31-33] несколько отличается от общепринятого представления об анионе $B_{11}H_{11}^{2-}$ как замкнутом полиэдре [46, 11, 150] и данных РСА [75]. Как правило, в таких случаях опираются на ряд современных методов исследования и в первую очередь на данные структурного анализа. Конечно, анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ отличается от членов ряда полиэдрических бороводородных структур $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) в первую очередь тем, что в структуре каркаса из атомов бора имеется один атом бора с координационным числом 6(6к), тогда как для всех остальных атомов бора в борном каркасе $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) координационные числа бора – 4 и 5. Вопрос идёт о строении анионов в твёрдом состоянии. В растворе анион $B_{11}H_{11}^{2-}$, обладая определённой степенью лабильности, подвергается перегруппировке, включая расщепление определённых связей и образование других [63, 73, 130, 131, 135, 136, 153,

154]. Таким образом, в [30-33, 148] на основании расчётов и анализа колебательных спектров установлено, что в $B_{11}H_{11}^{2-}$ межатомные расстояния B-B между шестикоординационным атомом B(1) и пятикоординационными атомами бора B(4, 5, 6, 7) аномально длинны и достигают 2,03-2,08 Å при интервале 1,53-1,79 Å для обычных (B-B) расстояний [11]. Расстояние между пятикоординационными атомами бора, в особенности B(4)-B(7), B(5)-B(6) и B(10)-B(11), также несколько вытянуты и равны ~1,86 Å. Эти факты давно известны, но не объяснены. Только в [152] обсуждаются другие «непослушные» *клозо*-кластеры и указывается, что удлинённые расстояния типичны для нестабильных структур.

В [33] авторы проанализировали полученные колебательные спектры $B_{11}H_{11}^{2-}$. Важной проблемой является уточнение сходства и различия между колебательными спектрами и структурой для объяснения особенности их поведения и сравнения изменений в спектральных, структурных и топологических параметрах при изменении состава, например при введении атома углерода или других элементов как в каркас, так и в процессе реакций замещения экзо-полиэдрических атомов водорода. Так, отличительной особенностью колебательных спектров $B_{11}H_{11}^{2-}$ при частотах ниже 450 $см^{-1}$ является потеря как активных, так и неактивных нормальных форм, что послужило основой для заключения [30], что полиэдр $B_{11}H_{11}^{2-}$ является жёстким. Поэтому важна зависимость между структурной гибкостью и структурной жёсткостью. Согласно расчётам, большинство нормальных мод с частотами в области 700-1000$см^{-1}$ имеют смешанное происхождение. Что касается характеристических колебаний, то в рамановском спектре важными являются колебания в области 200-300 $см^{-1}$. Следует отметить заметное отличие между спектрами $B_{11}H_{11}^{2-}$ и остальными членами ряда $B_nH_n^{2-}$ при n=6, 10 и 12, которое однозначно относится к механической нежёсткости $B_{11}H_{11}^{2-}$. Экспериментальные и расчётные частоты этих «мягких мод» для $Cat_2B_{11}H_{11}$ приведены ниже [33].

Таблица 16. Частоты в рамановских спектрах $Cs_2B_{11}H_{11}$ и $K_2B_{11}H_{11}$

$\upsilon/см^{-1}$	$Cat_2B_{11}H_{11}$		
	Cat = Cs	Cat = K	Расчет
$\bar{W}$B(1) wB(1)	312	320	339
δB(4, 5, 6, 7)	212	220	199

Как видно, частоты, наблюдаемые в спектрах, в некоторой степени зависят от природы катиона, как и ожидалось для «мягких мод», и удовлетворяется формально правило 2(n+1) связывающих каркасных электронов, эти системы в отличие от 6-, 10- и 12-вершинных *клозо*-полиэдров характеризуются лабильностью полиэдров. Поэтому их часто называют квази-*клозо*-кластерами. Результаты нормального координатного анализа изолированного $B_{11}H_{11}^{2-}$ находятся в приемлемом соответствии с экспериментальными частотами. Из результатов расчётов следует, что одна из мод представляет антисимметричные деформационные колебания, включающие сдвиг атомов B(4, 5, 6, 7) относительно фиксированной позиции атома B(1). Валентные

колебания B-H также хорошо локализованы. Теоретико-групповой анализ показывает, что они принадлежат к следующей группе симметрии $5A_1 + 3B_1 + 2B_2 + A_2$. Однако в экспериментальных спектрах все активные моды υBH объединены в широкую область 2400-2620 $см^{-1}$. Максимумы этой широкой полосы в рамановском спектре водного раствора $Cs_2B_{11}H_{11}$ лежат при ~ 2510 и ~ 2400 $см^{-1}$, что находится в области характеристических колебаний *клозо*-боратов [33], причём первая частота поляризована, а вторая не поляризована. Лабильностью структуры $B_{11}H_{11}^{2-}$объясняется его сравнительная лёгкость к димеризации с образованием аниона $B_{22}H_{22}^{2-}$ (рис. 2.25) [73].

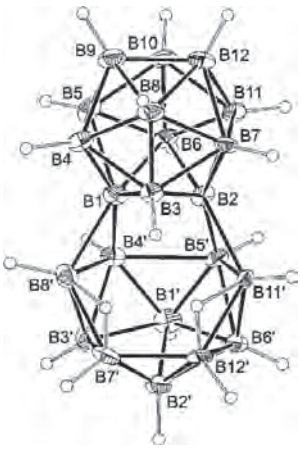


Рис. 2.25. Строение аниона $[B_{22}H_{22}]^{2-}$ по данным РСА

Следует отметить также способность солей с анионом $B_{11}H_{11}^{2-}$ образовывать смешанные соли типа $Cs_2B_{11}H_{11}$•CsCl [131], как это свойственно анионам $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ [146 и 156].

$B_{12}H_{12}^{2-}$

Структура высшего полиэдрического аниона в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) - $B_{12}H_{12}^{2-}$ была определена и опубликована в 1960 году [160], через месяц после его синтеза [159]. Первое рентгеноструктурное исследование было выполнено с монокристаллом додекабората калия $K_2B_{12}H_{12}$ и установлено, что анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ в кристалле имеет очень близкую к икосаэдру структуру (рис. 2.26).

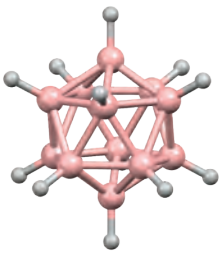


Рис. 2.26. Строение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ по данным РСА

Соль $K_2B_{12}H_{12}$ – это кубические кристаллы, пространственная группа $Fm\bar{3}$ с a=10,61±0,01 Å, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке (53). Элементарная ячейка с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ в центре полиэдра имеет 8K атомов в позициях 8c:1/4, 1/4 1/4, etc и 48B атомов в позициях 48h:0zy, etc, с y=0,1359±0,0004 и z=0,0827±0,0004. Атомы водорода (48) также находятся в позициях 48(h) с y=0,220±0,005 и z=0,138±0,0005. R=0,061 для полной структуры (рис. 2.27).

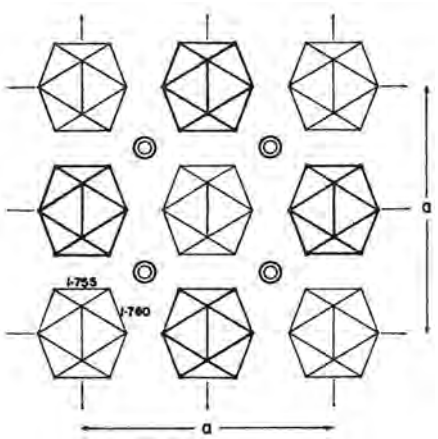


Рис. 2.27. Кристаллическая ячейка $K_2B_{12}H_{12}$, с центром симметрии в начале координат. Размер икосаэдров уменьшен до 2/3 от реального размера в целях избежания перекрывания.

Шесть B-B расстояний вдоль рёбер кубической ячейки равны 1,755±0,007 Å, в то время как 24 B-B расстояния вокруг тройной оси полиэдра равны 1,780±0,007 Å, как если бы они слегка распределены стерическим взаимодействием между соответствующими атомами водорода и ионами калия. Отклонения двух типов B-B расстояний в кристалле от средней величины в 1,77 Å для правильного икосаэдра так мало, что кажется вполне резонным принять изолированный полиэдр $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеющим полную икосаэдрическую симметрию. Каждый ион K^+ окружён 24 атомами водорода на расстоянии 2,29±0,06 Å. Длина B-H связи 1,07±0,06 Å короткая, но в пределах 3 стандартных отклонений. Среднее B-H расстояние в 1,21 Å найдено в гидридах бора и их производных [161]. За этот длительный период синтезировано большое количество соединений с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ и различными катионами – простыми, сложными и координационными, причём для значительной их части проведены рентгеноструктурные исследования с определением кристаллической структуры. С точки зрения структурных особенностей, характера химических, физических и физико-химических свойств можно, например, в первом приближении *клозо*-додекабораты элементов первой группы подразделить на три группы: группа гидратов *клозо*-додекаборатов лития и натрия; вторую группу составляют изоструктурные безводные *клозо*-додекабораты калия, рубидия и цезия; к третьей группе относятся *клозо*-додекабораты меди (I) и серебра. Такое деление помогает систематизировать материал, так как присутствие в их составе ани-

она $B_{12}H_{12}^{2-}$ обуславливает наличие многих общих свойств. В таблице 17 приведены экспериментальные данные по кристаллохимическим характеристикам додекаборатов первой группы.

Таблица 17. Кристаллохимические характеристики додекаборатов I группы

NN n/n	Соединение	Сингония	Простра-ранст-венная группа	Параметры элемен-тарной ячейки			Z	Плотность, г/м^3		R_ϕ	Струк-тур-ный тип	Лите-ратур-ный источ-ник
				a	b	c		Найде-но	Вы-чис-лено			
1.	$Li_2B_{12}H_{12}$•$7H_2O$	Ортором-бическая	Cmcm	12,152 (7)	9,343 (6)	14,440 (9)	4	1,11	1.142		собст	163
2.	$Na_2B_{12}H_{12}$•$4H_2O$	тетраго-нальная	$P4_2/ncm$	10,024 (4)	-	13,688 (6)	4	1,25	1,27	0,143	собст	168 167
3.	$K_2B_{12}H_{12}$	кубичес-кая	$Fm\bar{3}$	10,639	-	-	4	1,21	1,21	0,067	собст	159 166
4.	$Rb_2B_{12}H_{12}$	кубичес-кая	$Fm\bar{3}$	10,877 (1)	-	-	4	1,64	1,61	0.114	3	162 166
5.	$Cs_2B_{12}H_{12}$	кубичес-кая	$Fm\bar{3}$	11,264 (2)	-	-	4	1,89	1,89		3	165 166
6.	$(NH_4)_2B_{12}H_{12}$	кубичес-кая	$Fm\bar{3}$	10,878 (9)	-	-	4		0,918		3	
7.	$Cu_2B_{12}H_{12}$	ромбичес-кая	Pccn	10,079 (2)	9,732 (1)	9,916 (2)	4	1,81	1,84		собст	104
8.	$Ag_2B_{12}H_{12}$	кубичес-кая	Pa3	9,830 (3)	-	-	4	2.50	2,50		собст	104
9.	$Tl_2B_{12}H_{12}$*	кубичес-кая	$Fm\bar{3}$	10,74 (1)	-	-	4	2.94	2,97		3	164

* $Tl_2B_{12}H_{12}$ помещена вместе с катионами I группы из-за сходства кристаллических параметров.

Комплекс $Li_2B_{12}H_{12}$•$7H_2O$ [163] образован катионами $[Li_2(H_2O)_7]^{2+}$, которые образованы из двух изолированных тетраэдров $[Li(H_2O)_4]^+$, объединённых в димер молекулой воды (рис. 2.28) и икосаэдрическим анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$. Таким образом, координационный полиэдр катиона можно представить $[(H_3O)_3Li(H_2O)Li(H_2O)_3]B_{12}H_{12}$. На рис. 2.28 представлены отдельные фрагменты кристаллической структуры.

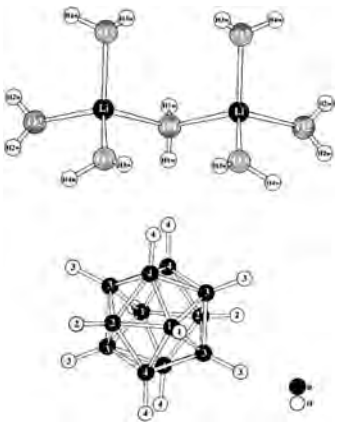


Рис. 2.28. Катион $[Li_2(H_2O)_7]^{2+}$ с координированными молекулами воды и *квази*-икосаэдрами $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Расстояния B-B в икосаэдре $B_{12}H_{12}^{2-}$ находятся в пределах 1,77-1,78 Å, а B-H в пределах 1,05-1,12 Å. В структуре гидрата додекабората лития важную роль играют водородные связи H…O-H, B-H…H-O. Наряду с гидратом для додекабората лития известно и безводное соединение $Li_2B_{12}H_{12}$, полученное не только в результате дегидратации, но и прямым синтезом по реакции [169, 170]:

$2LiBH_4 + 5B_2H_6 \rightarrow Li_2B_{12}H_{12} + 13H_2$,

если в этой реакции использовать наноразмерный $LiBH_4$ и нанопористый SiO_2 со средним диаметром пор 5,9 nm. Выход наноразмерного $Li_2B_{12}H_{12}$ ~ 94 мол.%. Наноструктурированный $Li_2B_{12}H_{12}$ при 380^0C претерпевает структурный переход в b-фазу, которая около 580^0C разлагается, переходя в H-дефицитный $Li_2B_{12}H_{12-x}$.

Кристаллическая решётка тетрагидрата $Na_2B_{12}H_{12}•4H_2O$ построена из тетраэдров $[Na(H_2O)_4]^+$ и октаэдров $[Na(H_2O)_4(B_{12}H_{12})_2]^{3-}$, сочленённых по ребру двумя общими молекулами воды [168]. Два икосаэдра $B_{12}H_{12}^{2-}$ входят в октаэдр в цис-положении и выступают в роли ацидолигандов. Между собой октаэдры соединяются по вершинам через анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$ в 3-мерный каркас (рис. 2.29).

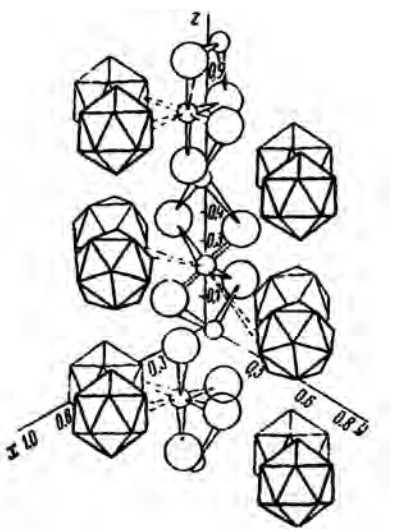


Рис. 2.29. Кристаллическая структура $Na_2B_{12}H_{12}*4H_2O$.

Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ отличается высокой жёсткостью и почти близок к правильному икосаэдру. Длины связей B-B находятся в пределах (1,746-1,884(3) Å), связей B-H- в пределах 1,08-1,23 Å. В [167] проведено РСА исследование $Na_2B_{12}H_{12}•4H_2O$ в температурном интервале 130-300^0K. Выявлено разупорядочение атомов кислорода воды и атомов натрия во всём интервале исследуемых температур. Установленный структурный переход $P4_2/ncm \rightarrow P4_22_12$ при 255^0K отвечает переходу ротатор-осциллятор атомов натрия, при котором динамическое разупорядочение атомов натрия по четырём позициям с расстоянием 0,92 Å (квадрат) сменяется осциллированием атома натрия между двумя позициями с расстоянием 1,23 Å (диагональ). Динамическая модель снимает затруднения при интерпретации слишком коротких меж-

атомных расстояний Na-O, полученных экспериментально. В эксперименте в области 250-260°К установлен скачок параметров а и с. При переходе от $Na_2B_{12}H_{12}•4H_2O$ к $Li_2B_{12}H_{12}•7H_2O$ происходит понижение сингонии, так как ионный радиус лития – наименьший среди всех элементов щелочных металлов. Кроме того, это обстоятельство ведёт к росту гидратной оболочки вокруг лития. Оба эти вывода объясняют понижение симметрии от тетрагональной к ромбической.

Значительный интерес представляет сравнительная характеристика *клозо*-додекаборатов тяжёлых щелочных металлов и близкого к ним по структуре таллия. Все они кристаллизуются в кубической сингонии (табл. 14) и являются изоструктурными. Соотношение между параметром элементарной ячейки (а) и радиусом катиона (r) можно записать в виде уравнения

$r + R = 1/4a\sqrt{3}$, где R радиус $B_{12}H_{12}^{2-}$ или в общем виде (1)

$y = K_1X + C$, где $y=r$; $K_1=\sqrt{3}/4$; $C=R$ (2)

Это линейное уравнение и зависимость между размером катиона и параметром элементарной ячейки составляет прямую линию (рис. 2.30).

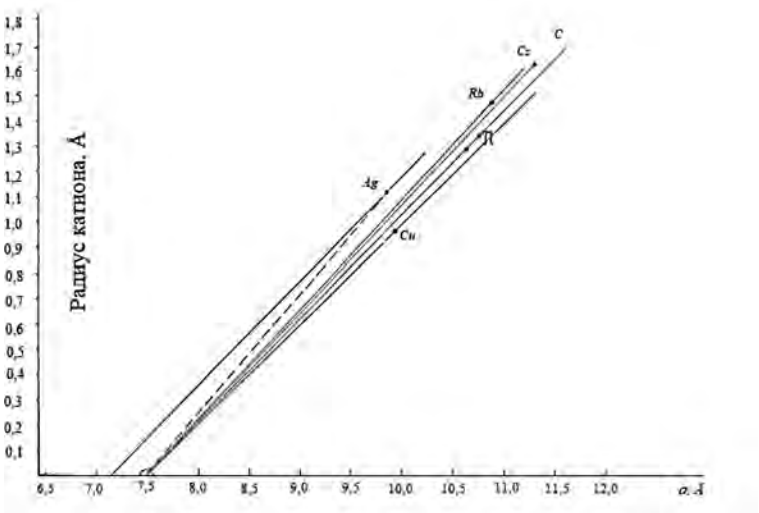


Рис. 2.30. График зависимости параметра элементарной ячейки от величины радиуса катиона.

Формальный анализ уравнения позволяет сделать следующие заключения:

- Изменение наклона прямой указывает на изменение структурного типа, характера координации и координационных чисел в данной кристаллической структуре по сравнению с $K_2B_{12}H_{12}$, поскольку К определяется структурным типом и координацией.
- В уравнении (2) величина С определяет эффективный радиус $B_{12}H_{12}^{2-}$. Параллельное смещение, соответствующее изменению эффективного радиуса $B_{12}H_{12}^{2-}$ характеризует степень жёсткости связи металл-$B_{12}H_{12}^{2-}$.

Величина эффективного радиуса $B_{12}H_{12}^{2-}$ равна для $K_2B_{12}H_{12}$ – 3,27 Å, $Rb_2B_{12}H_{12}$ – 3,22 Å, $Cs_2B_{12}H_{12}$ – 3,22 Å и для $Tl_2B_{12}H_{12}$ – 3,29 Å. Отсюда среднее значение 3,25 Å. Из рисунка следует, что этот график, представляющий со-

бой прямую линию, отсекает на оси абсцисс отрезок, равный $4\sqrt{3}$•R=7,5 Å. Соединив эту точку с этими координатами (x=7,5; y=0) с точками, соответствующими солям, получим 6 прямых линий. Пять из них довольно близки друг с другом и поэтому в пределах точности используемых величин их можно принять за усредненную прямую B, что указывает на однотипность структурных мотивов и характер химической связи M-$B_{12}H_{12}^{2-}$ в этих соединениях. В эти пределы укладывается и $Cu_2B_{12}H_{12}$ [104], что позволяет в некоторых случаях рассматривать её структуру как псевдокубическую. Существенное выпадение точки, соответствующей соли $Ag_2B_{12}H_{12}$, и прямая, проведённая через эту точку параллельно усреднённой прямой, отсекает на оси абсцисс отрезок, равный 7,1 Å, что соответствует радиусу $B_{12}H_{12}^{2-}$ в $Ag_2B_{12}H_{12}$, равному 3,10 Å, существенно меньше средней величины 3,25(3) Å для остальных *клозо*-додекаборатов. Сумма радиусов Ag^+ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ равна 4,38 Å, а расстояние от центра тетраэдра до центра любого из четырех анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ – 4,26 Å. Отсюда длина связи Ag^+ – $B_{12}H_{12}^{2-}$, обладающей ковалентной составляющей, равна 4,26-0,12=4,14 Å. Это указывает на наличие в $Ag_2B_{12}H_{12}$ частично ковалентной составляющей. Этими особенностям химической связи Ag^+ – $B_{12}H_{12}^{2-}$, видимо, объясняются такие свойства этой соли, как малая растворимость и сравнительно высокая устойчивость. На рис. 2.31 и 2.32 приведены элементарные ячейки структур $M_2B_{12}H_{12}$ (M=K-Cs) и $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$, соответственно.

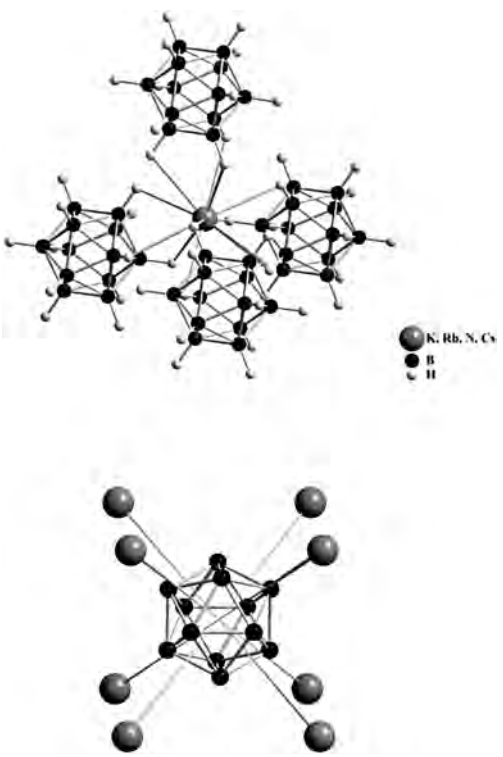


Рис. 2.31. Координационная сфера катиона M^+ (сверху) и анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в кристаллической структуре $M_2[B_{12}H_{12}]$ (M = K – Cs, NH_4)

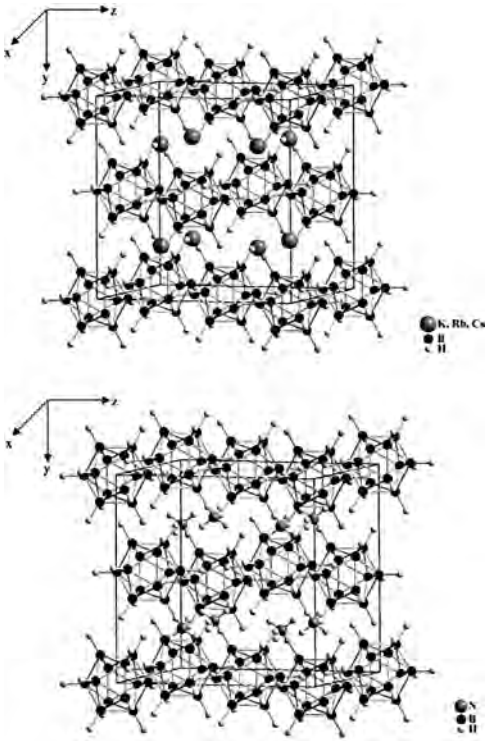


Рис. 2.32. Кристаллическая структура $M_2[B_{12}H_{12}]$ (M = K – Cs) *(сверху)* и $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$ *(снизу).*

В соединении $Tl_2B_{12}H_{12}$ связь между Tl^+ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеет практически ионный характер в отличие от её характера в $Tl_2B_{10}H_{10}$, где связь $Tl^+ – B_{10}H_{10}^{2-}$ носит в значительной степени ковалентный характер. Атомы таллия находятся в тетраэдрических пустотах между четырьмя анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$, и 12 атомов водорода от 4 треугольных граней анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ образуют практически совершенную кубоэктаэдрическую координационную сферу вокруг каждого атома таллия (рис. 2.33), расстояния Tl-H составляют 2,96 Å [171-173].

Рис. 2.33. Окружение таллия в структуре соли $Tl_2[B_{12}H_{12}]$.

К соединениям $M_2B_{12}H_{12}$ (M=K$^+$, Rb$^+$, Cs$^+$ и Tl$^+$) близок по структуре и свойствам додекаборат аммония $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ (рис. 2.34) [174].

Рис. 2.34. Система водородных мостиковых связей B – H$^{\delta+}$ . . . $^{+\delta}$H – N в структуре соли $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$.

Кристаллы $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ – кубические $Fm\bar{3}$ с a=10,8674 (8) Å Z=4, рассчитанная плотность 1,619 г/см^3. Длины связей B-B в анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ – 1,781-1,787 (4) Å; B-H связей – 1,148 (1) Å. Параметры для $M_2B_{12}H_{12}$ приведены в таблице 18.

Таблица 18. Межатомные расстояния в $M_2B_{12}H_{12}$ (M=K$^+$, Rb$^+$, Cs$^+$ и NH_4^+) (Å) и углы [165]

	$B_{12}H_{12}^{2-}$ - анион		M-H расстояния	
M=K	B-B	1,775 (1x)	K-H	2,939 (12x)
	B-B^1	1,781 (4x)	Rb-H	3,020 (12x)
	B-H	1,078 (1x)	N-H$_1$	3,001 (12x)
			Cs-H	3,134 (12x)
M=Rb	B-B	1,789 (1x)		
	B-B^1	1,780 (4x)	NH_4^+ катион	
	B-H	1,028 (1x)		
			N - H$_2$	84,8^0 (4x)
M=NH_4	B-B	1,781 (x)	H(2)-N-H(2)	109,5^0 (6x)
	B-B^1	1,787 (4x)	H(2)···H(1)	2,360 (3x)
	B-H$_1$	1,148 (1x)	H(2)···B	2,717 (3x)
			N···B	3,516 (12x)
M=Cs	B-B	1,780 (1x)	N - H2···B	157, 7^0 (3x)
	B-B^1	1,781 (4x0	N···H1 -B	107,2^0 (2x)
	B-H	1,121 (1x)	N - H2···H(1)	132,8^0 (3x)
			H2···H(1) - B	95,3^0 (2x)

Расстояние от центра тяжести кластера (x/a=y/b=z/c=0; местоположение: $m\bar{3}$≡a) до 12 атомов бора равняется 1,693 Å в $K_2B_{12}H_{12}$, 1,694 Å в $Rb_2B_{12}H_{12}$, 1,698 в $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ и 1,693 в $Cs_2B_{12}H_{12}$. Это соответствует внутреннему диаметру кластера: 3,39 Å для $K_2B_{12}H_{12}$, $Rb_2B_{12}H_{12}$ и $Cs_2B_{12}H_{12}$, а также 3,40 Å для $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$. Для $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ наблюдается особенность: между отри-

цательным зарядом $H^{\delta-}$ в анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $H^{\delta+}$ в катионе NH_4^+ имеет место взаимодействие типа B - $H^{\delta-}\cdots\ ^{\delta+}$H - N (рис. 2.34).

Расстояние H1···H2=2,36 Å (3x) с углом N-H-B=158^0, причём это расстояние приблизительно соответствует сумме Ван-дер-Ваальсовым радиусов двух атомов водорода (d=2,40 Å) [185]. Такое гидрид-протонное взаимодействие свойственно *клозо*-, дека- и додекаборатам, содержащим катион со связями N-H, O-H, X-H и т. п.

Додекабораты щелочно-земельных элементов, бериллия, цинка и кадмия в монокристаллическом состоянии выделяются только в виде гидратов с различным количеством молекул воды, причём с ростом ионного радиуса щелочно-земельного металла количество молекул воды в соединении уменьшается. Все гидраты характеризуются ионным характером связи между катионом и анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$, кристаллизуются в собственном структурном типе. В таблице 19 приведены их кристаллохимические характеристики.

Таблица 19. Додекабораты элементов II группы

Соединение	Сингония	Пространственная гр.	Параметры ячейки				Z	Плотность, г/м^3		$R_ф$	Структурный тип	Ссылки
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	α		Найдено	Вычислено			
$Mg_2B_{12}H_{12}\cdot12H_2O$	куб.	$F4_132$	1,643 (9)	-	-	-	8	1,145	1.145		Собст	174 176
$Ca_2B_{12}H_{12}\cdot8H_2O$	орторомб.	$P2_12_12_1$	12,297 (5)	11,276 (5)	11,591 (5)	-	4	1,22	1,24	0,086	Собст	175
$SrB_{12}H_{12}\cdot7H_2O$	тригон	R3	7,594	-	-	83^{0}40 (2)	1	1,40	1,38	0,075	Собст	180
$BaB_{12}H_{12}\cdot6H_2O$	орторомб.	Cmcm	11,880 (2)	9,185 (2)	14,020 (3)	-	4	1,67	1,69	0.085	Собст	177
$ZnB_{12}H_{12}\cdot12H_2O$	куб.	Pn3	16,358 (2)	-	-	-	8	1,27	1,28		Собст	179
$CdB_{12}H_{12}\cdot6H_2O$ *	моноклин.	$P2_1$	9,637 (1)	14,395 (3) -	10,941 (2)	93^{0}33 (1)	4	1,59	1,59		Собст	178

В соединении $[Mg(H_2O))_6]\ B_{12}H_{12}\cdot6H_2O$ [174, 176] половина молекул воды входит в координационную сферу магния, а вторая остаётся гидратной, являясь причиной незначительного взаимодействия между атомом магния и полиэдрическим анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$. Структура $[Mg(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot6H_2O$ близка к структуре NaTl-типа, в которой анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$ занимают позиции Tl^-, а катионы Mg^{2+} – позиции Na^+ (рис. 2.35).

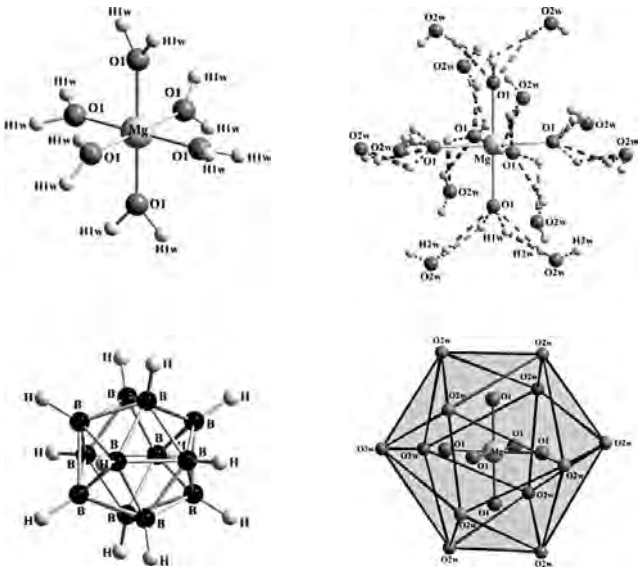


Рис. 2.35. Вид октаэдрического катиона $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ (слева сверху) и *квази*-икосаэдрического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (слева снизу) в $[Mg(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ * $6H_2O$. Система водородных связей в участке кристаллической структуры $[Mg(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ * $6H_2O$ (справа сверху) и цеолитоподобная икосаэдрическая структура катиона $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ (справа снизу)

Расстояния B-B находятся в пределах 1,78-1,80 Å, B-H связи – в пределах 1,09 Å. Молекулы воды образуют вокруг катиона Mg^{2+} октаэдрический полиэдр с Mg-O расстоянием 2,06 Å. Внешние шесть «цеолитных» молекул воды в кристаллической структуре образуют стабильную $O\text{-}H^{\delta+}\ldots O^{\delta-}\text{-}H$ мостиковую систему. Существует также слабое $B\text{-}H^{\delta-}\ldots H^{\delta+}\text{-}O\text{-}H$ взаимодействие между $B_{12}H_{12}^{2-}$ и молекулами воды. Исследование дегидратации $[Mg(H_2O))_6]B_{12}H_{12}\bullet 6H_2O$ показало, что процесс протекает в две стадии в пределах 71-76^{0}C (1-я стадия) и при 202^{0}C (2-я стадия) и заканчивается образованием безводной соли $Mg_2B_{12}H_{12}$ [176]. В ряду щелочноземельных додекаборатов металлов можно отметить тенденцию: с ростом ионного радиуса щелочноземельного элемента количество молекул воды в кристаллической решётке уменьшается. При переходе к катионам Sr^{2+} и Ca^{2+} координационная сфера аквакомплекса также не содержит анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$, а включает только молекулы воды. ($r(Sr^{2+})$=1,40 Å) и ($r(Ca^{2+})$=1,20 Å) [180]. При переходе к катионам ещё меньшего размера Mg^{2+} и Be^{2+} ($r(Mg^{2+}$=0,86 Å, $r(Be^{2+})$=0,41 Å) количество молекул гидратной воды в аналогичных соединениях сильно увеличивается, вызывая стабилизацию кристаллической структуры. Хотя процесс получения гидратов додекаборатов $MB_{12}H_{12}\bullet nH_2O$ (M=Mg, Be) совершенно аналогичен, точный состав и их строение долгое время оставались проблемой, особенно гидрата додекабората бериллия. В гидрате додекабората кальция $CaB_{12}H_{12}\bullet 8H_2O$ семь молекул воды входят во внутреннюю сферу $[Ca(H_2O)_7]^{2+}$, образуя искажённую пентагональную бипирамиду (рис. 2.36) [175].

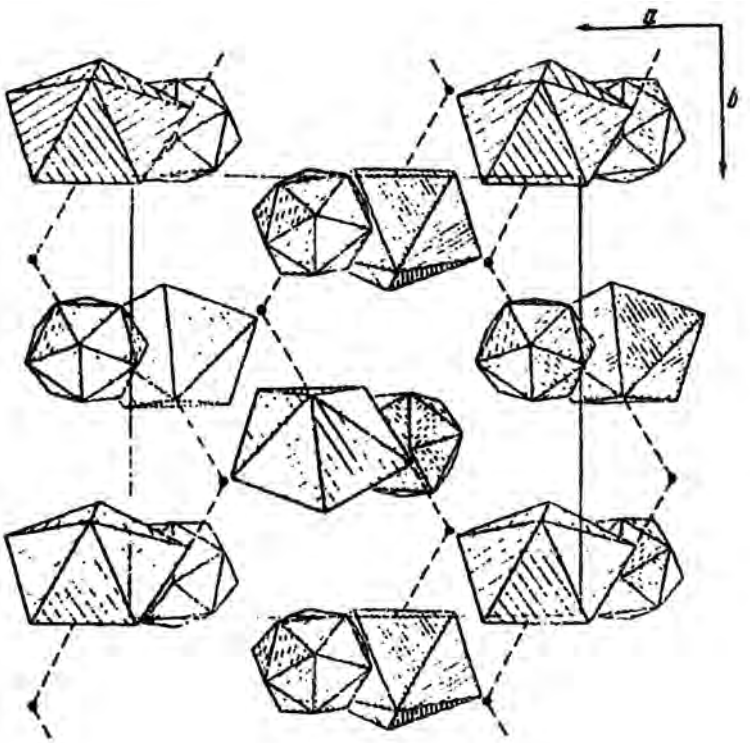


Рис. 2.36. Кристаллическая структура $[Ca(H_2O)_7][B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$.

Длина связи Ca-O находится в пределах 2,340, 2,381-2,442 Å. Восьмая молекула воды практически не связана с атомом кальция и с расстоянием Ca-O 4,510 Å соединяет между собой полиэдры $[Ca(H_2O)_7]^{2+}$ через O_7… H_{24}-O_2 в бесконечные зигзагообразные цепи вдоль оси y. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ в этом соединении имеет форму несколько искажённого икосаэдра с расстояниями B-B в пределах 1,723-1,836 Å и расстояниями B-H-1,09-1,23 Å, причём связи B-H лежат почти на прямых, проходящих через центры икосаэдра и соответствующих атомов бора. Если пренебречь восьмой молекулой H_2O, то упаковку додекабората кальция можно рассматривать как структуру NaCl, состоящую из анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и катионов $[Ca(H_2O)_7]^{2+}$, причём расстояния между слоями анионов и находящимися под ними слоями катионов точно равно половине длины ребра ячейки по всем трём осям.

Структура $SrB_{12}H_{12} \cdot 7H_2O$ относится и тригональной сингонии и имеет CsCl – подобную упаковку (рис. 2.37).

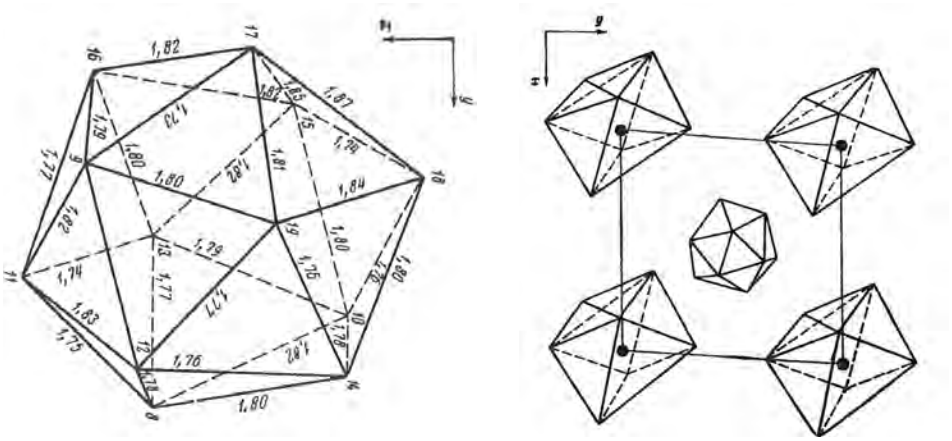


Рис. 2.37. Проекция кристаллической структуры $Sr[B_{12}H_{12}]*7H_2O$ на плоскость XY (справа) и межатомные расстояния B-B (слева).

Вокруг комплексного катиона $[Sr(H_2O)_7]^{2+}$ располагается восемь анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и, соответственно, вокруг каждого аниона – восемь комплексных катионов. Шесть молекул H_2O образуют вокруг атома стронция почти правильный октаэдр. Характерной особенностью структуры является расположение атома кислорода седьмой H_2O на тройной оси симметрии. Но поскольку симметрия молекулы воды не содержит оси 3-го порядка, то, видимо, в данном случае имеет место либо ромбоэдрическая триклинная ячейка, либо ячейка ромбоэдрическая, но седьмая H_2O располагается вокруг тройной оси статистически. По расстоянию Sr-O шесть октаэдрически расположенных молекул H_2O можно подразделить на две группы. Для первых трёх (№ 1, 2, 3) эти расстояния равны 2, 69 Å, для остальных трёх – 2,59 Å. Седьмая H_2O, контактирующая с первыми тремя, располагается на более близком расстоянии к атому стронция (2,60 Å), чем они, и небольшое искажение правильного октаэдра возникает, видимо, за счёт её воздействия. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ весьма близок по форме своего борного остова к правильному икосаэдру. Длина связей B-B находится в пределах 1,73(3)-1,87(3) Å, а среднее значение – 1,79 Å. Треугольная грань борного остова $B_{12}H_{12}^{2-}$, расположенная ближе остальных к седьмой молекуле H_2O, имеет самые короткие расстояния B-B (1,74, 1,75, 1,77 Å), а противоположная ей борная грань имеет самые длинные B-B расстояния (1,87; 1,84; 1,81 Å).

Структуру $BaB_{12}H_{12}•6H_2O$ в первом приближении можно описать как CsCl – подобную, состоящую из анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и катионов $[Ba(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 2.38) [177].

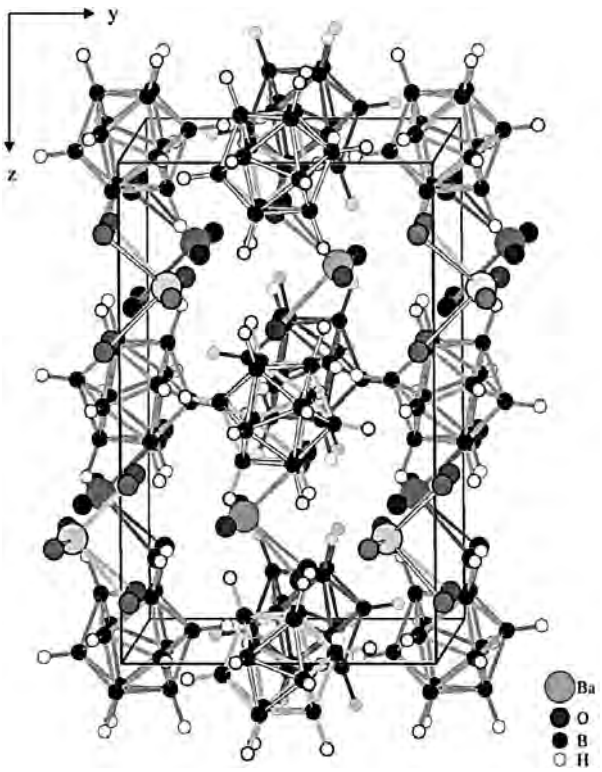


Рис. 2.38. Кристаллическая структура $Ba[B_{12}H_{12}] * 6H_2O$.

Расстояние Ba- $B_{12}H_{12}^{2-}$ слишком велико (3,5 Å) для наличия какого-либо взаимодействия между ними. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеет форму несколько искажённого икосаэдра. Длины связей B-B находятся в пределах 1,70-1,85 Å. Гидратная координационная сфера бария отличается необычной особенностью: все шесть молекул воды образуют вокруг атома бария форму ванны, закрывая только часть иона бария, а с другой стороны барий соприкасается с двумя икосаэдрическими анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$. Таким образом, анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$ входят в координационную сферу бария наряду с шестью молекулами воды, образуя искажённую архимедову антипризму. Поскольку каждый анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ соприкасается с двумя атомами бария, то вся структура представляет собой бесконечные вдоль оси Z плоские зигзагообразные цепи, параллельные плоскости xz , ширина которой вдоль оси y равна 0,697 элементарной ячейки. Возникновение столь необычного полиэдра вокруг атома бария, видимо, является следствием «неудобства» упаковки из-за существенного различия в размерах аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ (ионный радиус ~3,2 Å) и катиона Ba^{2+} (ионный радиус 1,38 Å), вследствие чего катион увеличивает свой эффективный ионный радиус за счёт создания гидратной оболочки.

Таким образом, формулы додекаборатов щелочноземельных элементов можно представить в виде $\{[Ca(H_2O)_7]B_{12}H_{12}\bullet H_2O\}_n$, $[Sr(H_2O)_7]B_{12}H_{12}$ и $[(H_2O)_6Ba(B_{12}H_{12})_2\bullet Ba(H_2O)_6]_n$. Из-за несоответствия между размерами кати-

она M^{2+} и аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ во всех случаях металл увеличивает свой эффективный ионный радиус за счёт образования гидратной оболочки. В целом уменьшение числа молекул воды, координированных в кристаллической структуре *клозо*-додекаборатов щелочных элементов и магния с увеличением размера катиона, видимо, является следствием наложения двух факторов: уменьшением поляризационной способности катиона и увеличением его размера. Различие обоих этих факторов между Ca-Mg приводит к образованию 4-х различных структур. Результаты рентгеновского анализа додекаборатов щелочноземельных металлов [181, 182] показывают, что в отличие от додекаборатов щелочных металлов каждое из этих соединений кристаллизуется в собственном структурном типе. Характерной особенностью структур является наличие сложных аквополиэдров вокруг катионов. Систематизация всех связей B-B в икосаэдрах додекаборатов Ca-Ba показала, что по своей длине эти связи можно разделить на 4 группы, межатомные расстояния B-H в этих соединениях лежат в обычных пределах. Что касается додекабората магния $[Mg(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$, то следует отметить, во-первых, почти правильное октаэдрическое расположение молекул воды вокруг катиона Mg^{2+}, образующее изолированный гексааквакомплекс с Mg-O расстоянием 2,06 Å, и в дополнение – шесть остальных молекул воды в кристаллической структуре образуют прочные O-H…O-H водородные связи и, кроме того, между анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ и молекулами воды фиксируют слабое B-H…H-O взаимодействие. В [188] (табл. 20) представлены величины отклонений анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$в гидратах додекаборатов щелочных и щелочноземельных металлов от идеального икосаэдра.

Таблица 20. Среднее квадратическое отклонение (СКО) анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ от идеального икосаэдра

Соединение	СКО [188]	Ссылки
$[Li_2(H_2O)_7]B_{12}H_{12}$	0,0036	[163]
$[Na_2(H_2O)_4]B_{12}H_{12}$	0,0112	[167]
$[Ca(H_2O)_7]B_{12}H_{12}\cdot H_2O$	0,0111	[186]
$[Sr(H_2O)_7]B_{12}H_{12}$	0,0025	[186]
$[Ba(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$	0,0080	[442]

В [187] описаны структуры додекаборатов цинка $[Zn(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$, меди $[Cu(H_2O)_{5,5}]B_{12}H_{12}\cdot 2{,}5H_2O$ и $(CuB_{12}H_{12}\cdot 8H_2O)$. Додекаборат цинка кристаллизуется в кубической сингонии и имеет нецентросимметрическую пространственную группу F23 с a=16,3743(9) Å и Z=8 (рис. 2.39).

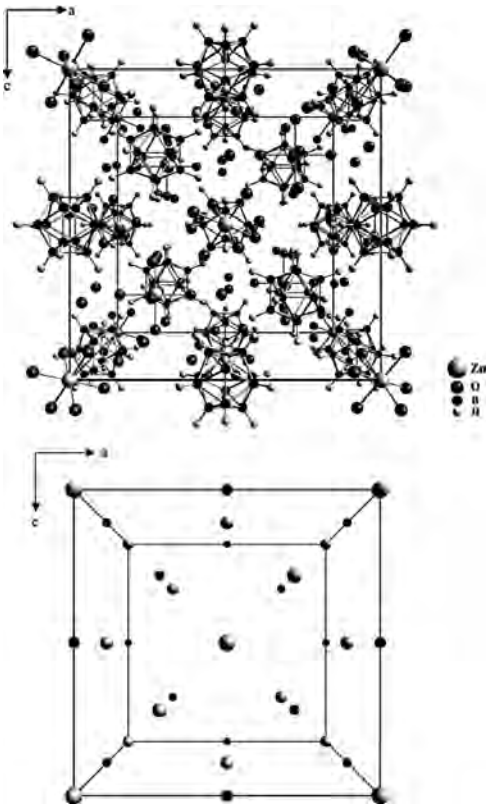


Рис. 2.39. Кристаллическая структура $[Zn(H_2O)_6]B_{12}H_{12} \cdot 6\ H_2O$ вдоль [010] (сверху) и аналог типа NaTl (снизу).

Сравнивая структуру $[Zn(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ с аналогичным гидратом $[Mg(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ (a=16,4321(9) Å) [176] и $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ (a=16,3347(9) Å) [178], а также с $[Co(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ (a=16,368 Å) [187], можно твердо утверждать, что в пределах кубической кристаллической системы возможно ожидать пространственную группу от $F4_132$ до F23. В пространственной группе $F4_132$ все октаэдры $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (M=Mg, Ni и Co) обнаруживают ту же ориентацию в кристаллической системе и поэтому рентгенографически идентичны, тогда как в октаэдре $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (M=Zn) с пространственной группой F23 относительная ориентация отличается, и могут возникнуть кристаллографически независимые частицы. В результате присутствуют два кристаллографически различных октаэдра $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, которые отличаются их относительной ориентацией при упаковке с анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$. Стабилизация кристаллической структуры происходит, главным образом, посредством $H\text{-}O^{\delta-}\ldots H^{\delta+}\text{-}O$ водородных связей, так как снова атомы водорода в анионах $B_{12}H_{12}^{2-}$ не имеют прямого координационного влияния на катионы Zn^{2+}. Различные структурные мотивы приведены на рис. 2.40.

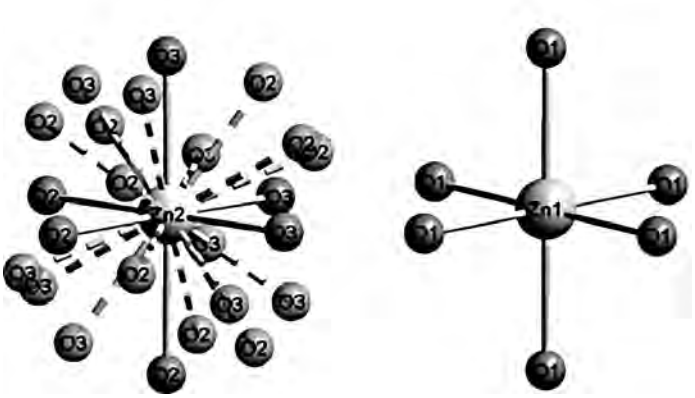


Рис. 2.40. Структура катиона $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ в кристалле $[Zn(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ * 6 H_2O

Расстояния Zn-O в аквополиэдре равны 2,05-2,09 Å, тогда как, например, в $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ расстояние Zn-O равно 2,06-2,13 Å [189]. Расстояния B-B в $ZnB_{12}H_{12} \cdot 12H_2O$: от 1,775 до 1,796 расстояния; B-H 1,137-1,173 Å. В [187] приведены также структурные данные по $CuB_{12}H_{12} \cdot 8H_2O$: моноклинная сингония, нецентросимметричная пространственная группа P_m с a=7,682 (5); b=14,345(9); c=7,773 (5) Å; b=90,894 (6)^0; Z=2. Кристаллическая структура может быть описана как моноклинный разноупорядочный вариант CsCl – типа: с катионами $[Cu_2(H_2O)_{11}]^{4+}$ или двух конденсированных по углам искажённых (вследствие Ян-Теллеровского эффекта) октаэдров $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, соединённых атомами кислорода кристаллизационной воды. Так как присутствует также «цеолитная» вода, то значительную роль для стабилизации структуры будут иметь взаимодействия как классического типа $H\text{-}O^{6-}\ldots H^{\delta+}\text{-}O$, так и неклассического $B\text{-}H^{\delta-}\ldots H^{\delta+}\text{-}O$. Прямого влияния аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ на катионы Cu^{2+} не наблюдалось. Элементарную ячейку можно изобразить реально двумя путями или $[Cu(H_2O)_6](B_{12}H_{12})_2 \cdot 5H_2O$ с Z=1, или $[Cu(H_2O)_{5,5}]B_{12}H_{12} \cdot 2{,}5H_2O$ с Z=2. Расстояния Cu-O во внутренней сфере находятся в пределах 1,94-2,86 Å (рис. 2.411).

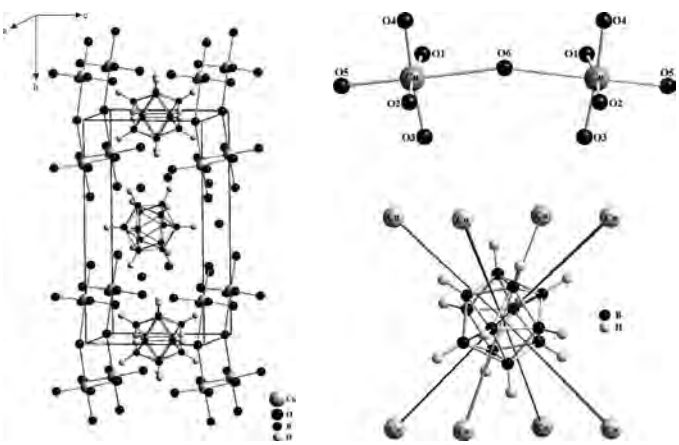


Рис. 2.41. Катион-димер $[Cu_2(H_2O)_{11}]^{4+}$ и анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в составе $[Cu(H_2O)_{5,5}]B_{12}H_{12}$ * 2,5H_2O (справа) и кристаллическая структура $[Cu(H_2O)_{5,5}]B_{12}H_{12}]$ * 2,5H_2O (слева).

Расстояние Cu…H-B равно 3,62 Å. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ несколько искажён и имеет расстояния B-B в пределах 1,75-1,82 Å и B-H-1,067-1,199 Å.

Соединение $[Cd(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ [178] кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа C2/m с параметрами решётки a=14,134 (9), b=14,396 (9), c=7,492 (5) Å, β=97,232 (4)^o и Z=4. Кристаллическая структура может рассматриваться как моноклинно искажённый вариант CsCl – типа: два кристаллографически различных октаэдра $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ (Cd-O в пределах 2,27-2,30 Å), которые отличаются относительной ориентацией (рис. 2.42).

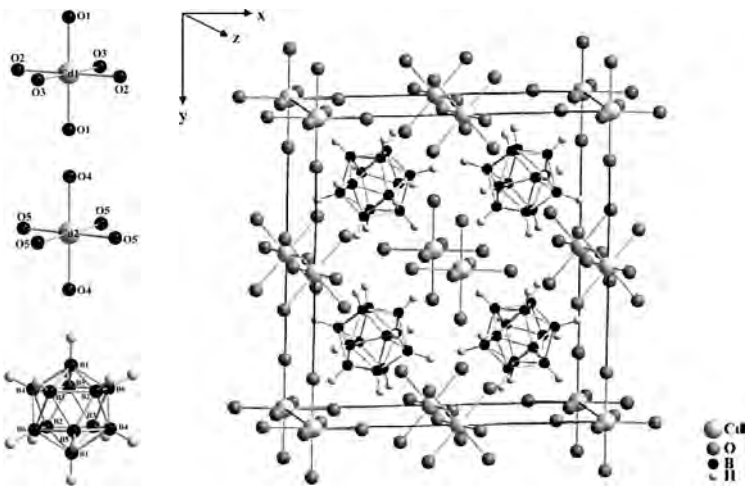


Рис. 2.42. Координационные полиэдры $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ (сверху слева) и *квази*-икосаэдр $[B_{12}H_{12}]^{2-}$(слева снизу). Вид элементарной ячейки $[Cd(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ (справа).

$B_{12}H_{12}^{2-}$ не имеет прямой координации с ионами Cd. В структуре межмолекулярных взаимодействий присутствуют главным образом неклассические водородные связи $B\text{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}\text{-}O$ и нет заметных водородных связей $H\text{-}O^{\delta-}\cdots H^{\delta+}\text{-}O$. Расстояния B-B в икосаэдре $B_{12}H_{12}^{2-}$ очень близки между собой: 1,770-1,783 Å, а B-H-1,030-1,161 Å. Среди однотипных гексагидратов $MB_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ (M=Cd, Ba, Pb) только в додекаборате кадмия не имеется прямой координации $Cd^{2+}\text{-}B_{12}H_{12}^{2-}$ (расстояние Cd^{2+}-HB ~3,72 Å), тогда как в гексагидрате $[Ba(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ центральный атом координируется с двумя анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$ (расстояние Ba^{2+}…HB 2,95-3,12 Å), а в гидрате додекабората свинца $[Pb(H_2O)_3]B_{12}H_{12}\cdot 3H_2O$ [190] каждый катион Pb^{2+} координирует только три атома кислорода молекул воды (угол O-Pb-O равен 74-77^0) (рис. 2.43).

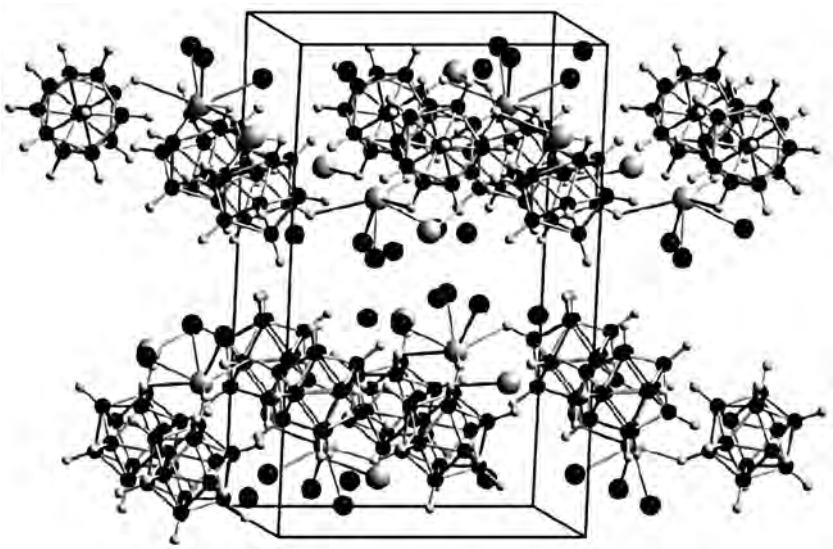


Рис. 2.43. Вид структуры $[Pb(H_2O)_3]B_{12}H_{12} \cdot 3H_2O$ вдоль плоскости [001].

Связи Pb-O находятся в пределах 2,47-2,49 Å, и их значения близки к связям Pb-O в таких соединениях, как Pb(OH)Br (2,39-2,48 Å). Катион Pb^{2+} также связан с тремя ближайшими анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$ через атом водорода каждого борного остова (расстояния Pb…H равны 2,50-2,68 Å). Таким образом, у катиона Pb^{2+} координационное число равно 6 за счёт трёх анионов кислорода молекул воды и трёх атомов водорода от BH групп анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$. В свою очередь расстояния между катионом Pb^{2+} и другими атомами водорода $B_{12}H_{12}^{2-}$ длиннее и находятся в интервале 2,95-3,35 Å, образуя как бы вторую координационную сферу.

В [191] приведены результаты синтеза и исследования структуры додекагидрата $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$. Соединение относится к кубической сингонии с пространственной группой $F4_132$ и параметрами элементарной ячейки a=16,335(9) Å, и Z=8. Он изоструктурен $[Co(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ [192] (a=16,368 (9) Å), и $[Mg(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ [176] (a=16,432 (9) Å). Структура лучше всего описывается как NaTl-типа. Расстояния B-B равны 1,76-1,79 Å и B-H - 1,17 Å. Катионы Ni^{2+} окружены шестью молекулами воды, образуя изолированный гексааквакатион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (расстояние Ni-O 2,026 Å). Более того, шесть «цеолитных» молекул воды образуют в кристаллической структуре систему сильных водородных связей $O\text{-}H^{\delta+}\ldots\ O^{\delta-}\text{-}H$ (расстояние $O_1\text{-}H_1$=1,06 Å, $O_2\text{-}H_2$=0,69 Å, $O_2\ldots H_1$=2,13 Å, $O_1\ldots H_2$=2,33 Å). Наряду с этим имеются слабые водородные связи $B\text{-}H^{\delta-}\ldots H^{\delta+}\text{-}O$ между молекулами воды и анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ (расстояние $H\text{-}H_w$ = 2,95 и 2,96 Å, $H\text{-}H_{2w}$ = 2,46 Å). В отличие от этого кубические кристаллические структуры $[Mn(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ (a=16,486 (9) Å) и $[Zn(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ (a=16,374 (9) Å) [187, 192] не могут быть описаны изотипически, а скорее в пространственной группе F23 с двумя кристаллографически независимыми гексааквакатионами и несколько искажёнными при комнатной температуре анионами.

При нагревании гидрата $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}\cdot 6H_2O$ до 42^0 несвязанная с катионом Ni^{2+} вода удаляется, оставляя гексагидрат $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ с переходом кубической структуры в триклинную. При дальнейшем нагревании в запаянной системе выше 45^0 (наблюдается фазовый переход из триклинной в моноклинную $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ (рис. 2.44).

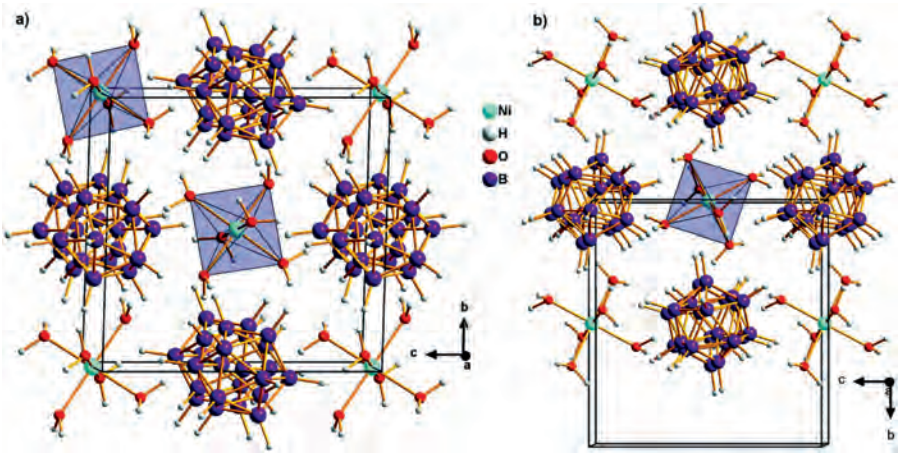


Рис. 2.44. Координация никеля в кубической ячейке $(B_{12}H_{12})_8$: (a) [*tri*-$Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ и (b) [m_2-$Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$. Обе структуры оптимизированы методом DFT.

Обе полиморфные формы гексааквагидрата основаны на октаэдрическом катионе $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, расположенном в центре куба из восьми анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ с различной степенью искажения. Структура имеет топологию кубического CsCl – типа. Наибольшее отклонение от кубической симметрии наблюдается у триклинной $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$, содержащей два комплекса в ассимметрическом блоке. Менее искажённое окружение найдено в моноклинной форме, содержащей один комплекс в блоке (табл. 21).

Таблица 21. Кристаллографические и термические свойства додекабората никеля

Додекаборат никеля	Сингония	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α,β,γ для монокл.	T^{0}C	Интервал существования T^{0}C
Триклинная $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$	P1	10,0467 (1)	9,8285 (1)	7,2663 (1)	α=92,080 (1), β= 92,608 (1), γ=91,733 (1)	30	30-141
Моноклинная $[Ni(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$	$P2_1/c$	7,4241 (1)	10,1762 (1)	9,7166 (1)	90,322 (1)	182	180-200
Моноклинная $NiB_{12}H_{12}$	I121	7,653 (1)	7,705 (1)	7,579 (10	89,97 (2)	200	200-250

Кристаллические структуры обеих полиморфных форм гексагидрата никеля могут быть прямо сравнимы с моноклинической структурой $[Co(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$, впервые наблюдаемой в $[Cd(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ [178, 164]. Она кристаллизуется в С-центрированной моноклинной ячейке и содержит два комплекса в ассиметричном

блоке. Эти полиморфные формы отличаются относительным положением и ориентацией анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и гексаквакомплексов. Додекаборат никеля $NiB_{12}H_{12}$ стабилен в обычных условиях, кристаллизуется в псевдокубической структуре, уточнённой при исследовании моноклинной пространственной группы I121 с упаковкой анионов, близкой всс-упаковке и с разориентированной позицией металлов. Расстояние между Ni^{2+} и тремя атомами водородов от трёх различных анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ в пределах 1,75-1,83. В [193] приведён механохимический метод синтеза несольватированного додекабората никеля $NiB_{12}H_{12}$ из $Na_2B_{12}H_{12}$ и $NiCl_2$ и его структура. Соединение $NiB_{12}H_{12}$ является первым несольватированным *клозо*-боратом, содержащим 3d переходный металл (рис. 2.45).

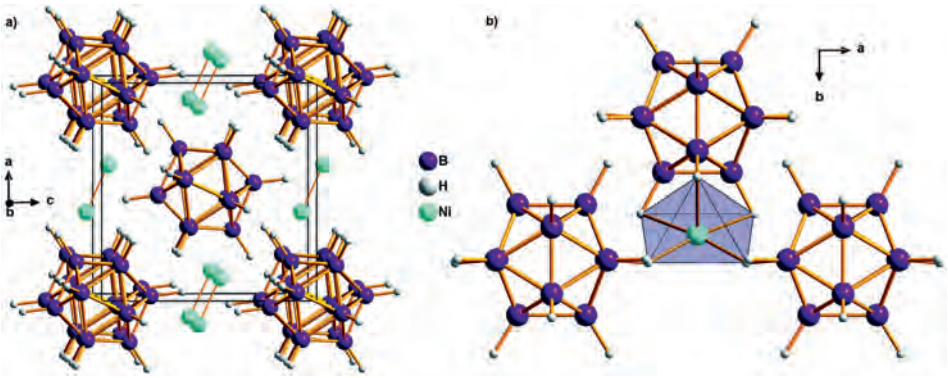


Рис. 2.45. (a) Структура безводного *m*-$NiB_{12}H_{12}$. Металл разупорядочен по двум соседним тетраэдрическим вершинам. (b) Структура, оптимизированная методом DFT.

Он термически стабилен до температуры 250^0C, выше которой разлагается на некристаллические продукты. В [164] описано строение аквакомплексов железа (II) и свинца (II) $[Fe(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$ (рис. 2.46) и $[Pb(H_2O)_3]B_{12}H_{12}\cdot 3H_2O$ и установлено, что в додекаборате железа присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома железа с шестью разупорядоченными и неразупорядоченными атомами кислорода молекул H_2O, причём каждый гидратированный атом железа находится в кубическом окружении, образованном 8-ю анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$, причём вся структура стабилизируется за счёт специфических взаимодействий $B\text{-}H^{\delta+}\ldots H^{\delta+}\text{-}O$ между B-H группами кластерного аниона и молекулами воды аквакатиона.

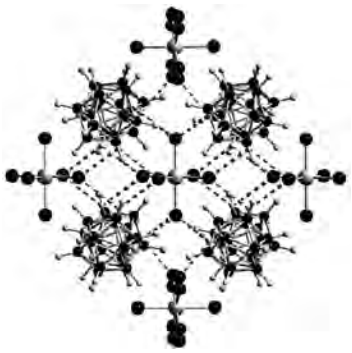


Рис. 2.46. Взаимодействия B – O . . . H – O в структуре $[Fe(H_2O)_6]B_{12}H_{12}$.

Методом РСА охарактеризованы додекабораты со смешанными катионами состава $[M(H_2O)_6](H_3O)_2(B_{12}H_{12})_2 \cdot 6H_2O$, где M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd [164]. Строение элементарной ячейки представлено на рис. 2.47.

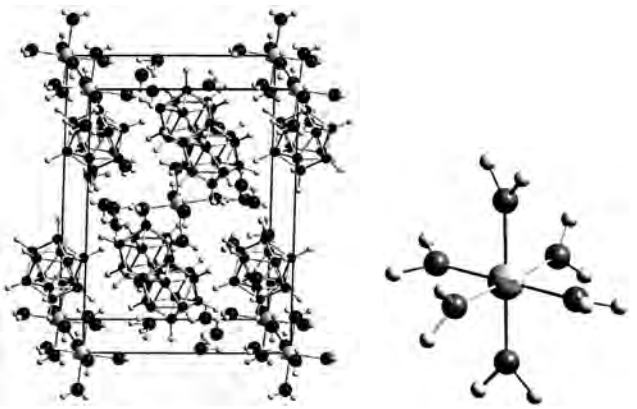


Рис. 2.47. Строение $[M(H_2O)_6](H_3O)_2[B_{12}H_{12}]_2 * 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Все додекабораты с M(II) изоструктурны, построены из катионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$, молекулы H_2O образуют правильный октаэдр вокруг атомов металла. В структурах наблюдается сильное взаимодействие O-H…H между атомами водорода внутрисферных молекул воды с внешнесферными, а также специфические взаимодействия B- $H^{\delta-}$… $H^{\delta+}$-O между атомами и свободными молекулами воды. В [194, 195] представлены РСА результаты додекабората уранила состава $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$. Координационная сфера уранила содержит пять молекул воды, и между аквакатионом $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ и анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ существует ионная связь. Большой разброс в значениях длин связей и валентных углов как в координационном полиэдре, так и в икосаэдре $B_{12}H_{12}^{2-}$ свидетельствует о разветвлённой системе водородных связей в соединении (рис. 2.48).

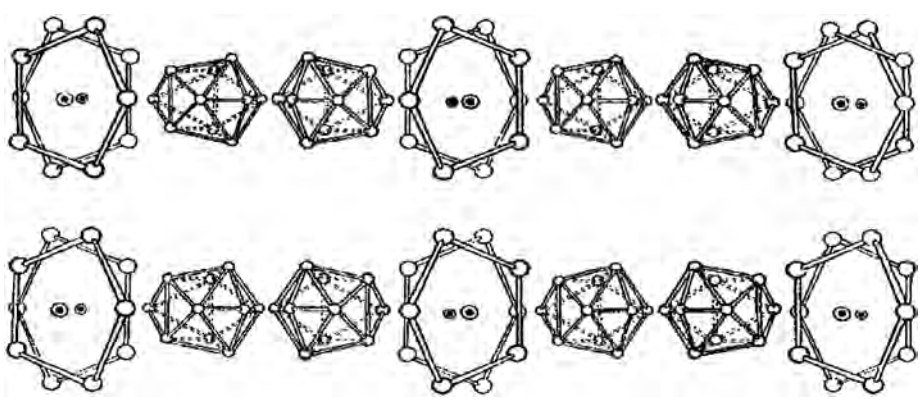


Рис. 2.48. Мотив кристаллической структуры $UO_2B_{10}H_{10} * 7CO(NH_2)_2$.

Ионный характер связи между катионом и анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ присутствует в гидратах *клозо*-додекаборатов редкоземельных элементов $M_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot nH_2O$ с M=Er, Tm, Yb, Ln (n=15); Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho (n=18); La, Ce (n=20); Pr (n=21) [196].

Исследовано строение аквакомплексов с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ состава $[Bi(H_2O)_2(OH)]B_{12}H_{12}$, $[M(H_2O)_6]_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 15H_2O$ (M=Cr^{3+}, ⌣ In^{3+}); $[Cr(H_2O)_6]_2(H_5O_2)(B_{12}H_{12})_2 \cdot 6H_2O$, $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)(B_{12}H_{12})_2 \cdot 15H_2O$, $[La(H_2O)_9]_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 7H_2O$ и $[M(H_2O)_9]_2(B_{12}H_{12})_3 \cdot 15H_2O$ (M=Pr^{3+}, ⌣ Ho^{3+}) [164], а также аквакомплексы $[Cu(H_2O)_{5,5}]B_{12}H_{12} \cdot 2{,}5H_2O$ и $[Zn(H_2O)_6]B_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$ [179], у которых наблюдается широкая сеть водородных связей и додекаборатные анионы участвуют в специфических взаимодействиях $B\text{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}\text{-}O$. В литературе сообщается о синтезе додекаборатов, содержащих другие катионы Hg, La и т. д. [115, 173, 134]. Известно также большое количество додекаборатов, содержащих различные органические катионы типа $(HBipg)_2B_{12}H_{12}$ (рис. 2.49).

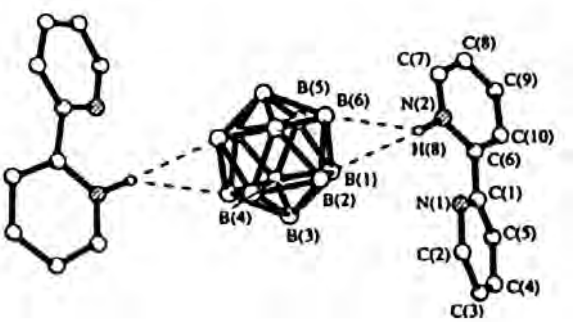


Рис. 2.49. Окружение додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона в $(HBipy)_2B_{12}H_{12}$

Структурные исследования додекаборатов хорошо коррелируются со спектральными характеристиками (ЯМР-, ИКС- и Раман-спектроскопии). ^{11}B ЯМР исследования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ [104, 160] показали, что в отличие от спектров $B_{10}H_{10}^{2-}$ (характеризующегося наличием и двух дублетов с отнесением интенсивностей 2:8 при +23 и +53 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия 140 и 125 Гц, соответственно, ^{11}BЯМР-спектр $B_{12}H_{12}^{2-}$ состоит из дублета с центром при +35 м.д. (относительно метилбората) и КССВ j=130 Гц. При наложении внешнего магнитного поля в 60 Мгц (для подавления ССВ) дублет переходит в синглет с центром в +35 м.д.

^{1}НЯМР-спектр характеризуется следующими особенностями: атомы водорода аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ (как и в случае аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$) не дают острого квартета (как это должно быть с учётом связанного с ним аниона бора, обладающего квадрупольным моментом), а представляет собой широкое плато в 400 Гц (в три раза больше, чем КССВ) с центром около -2,0 м.д. При наложении внешнего поля в 19,2 МГц ^{1}НЯМР сигнал (полученный при 60 МГц) переходит в острый синглет при -2,0 м.д. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ не имеет полос поглощения в видимой и УФ областях ниже 200 mμ, где появляется сильное концевое поглощение. ИК- и Раман- спектры аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ [25, 29, 30, 33, 104] находятся в хорошем согласии с расчётами теории групп для нормаль-

ной икосаэдрической структуры .. Валентные колебания B-H связи характеризуются в форме острого синглета при 2480 $см^{-1}$ для водного раствора додекаборатов щелочных металлов, в отличие от частоты 2470 $см^{-1}$ с плечом 2532 $см^{-1}$ для $B_{10}H_{10}^{2-}$, причём в последнем случае плечо относят к B-H валентным колебаниям апикальных B-H связей в $B_{10}H_{10}^{2-}$. Что касается спектров образцов в KBr или Nujol, то в солях с $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ B-H валентные колебания имеют тонкую структуру вследствие взаимодействия с колебаниями кристаллической решётки. В дополнение к этому спектр $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеет сильную полосу поглощения при 1070 $см^{-1}$, относящуюся к колебаниям борного остова B_{12}, а также более слабые полосы поглощения в области 720, 750 и 1115 $см^{-1}$ (для аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ имеется сильное поглощение от борного каркаса B_{10} при 1015 $см^{-1}$ и значительно более слабая частота при 1070 $см^{-1}$). В таблице 22 приведены колебательные спектры $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{12}D_{12}^{2-}$ в водных растворах (в $см^{-1}$).

Таблица 22. Колебательные спектры $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{12}D_{12}^{2-}$ ($см^{-1}$)

$M_2B_{12}H_{12}$					$M_2B_{12}D_{12}$				
Раман спектры (раствор в H_2O)			ИК спектры (раствор в H_2O)		Раман спектры (раствор в D_2O)			ИК спектры (раствор в D_2O)	
M=Na	M=K	M=K	M=Na	M=K	M=Na	M=K	M=K	M=Na	M=K
[25]	[71]	[29]	[25]	[29]	[25]	[71]	[29]	[25]	[29]
2158(с)	2517(с)	2517(с)	2480(с)	2485(с)	1912	1910(с)	1899(м)		
2475(м)	2472(м)	2470(м)			1867	1864(с)	1854(м)	1882	1872(с)
			1070(м)	1072(м)					
949(сл.)	954(м)	955(сл)			888	896(м)	891(сл)	932	928(сл)
770(пл.)	774(м)	770(м)			736		736(сл)		
							728(сл)		
743(с)	744(ос)	745(с)	720(м)	719(м)	716	718(ос)	713 (ос)		
							657(осл)		
					620	622(м)	616(с)	596	588(м)
584(м)	582(м)	580(м)				542(сл)	531(сл)		

Эти данные неплохо согласуются между собой. Однако для дейтерированных образцов несогласованность частот превышает 13 $см^{-1}$, что может быть обусловлено различной степенью дейтерирования. Следует отметить, что в додекаборатах $Ag_2B_{12}H_{12}$, $Cu_2B_{12}H_{12}$, $Hg_2B_{12}H_{12}$ существенное влияние на ИК спектроскопические характеристики оказывает ковалентность связи металл с анионом.

ЛИТЕРАТУРА к главе 2

1. *A. Stock,* Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1933.
2. *F.A. Cotton,* Quart. Rev. Chem. Soc., vol. 20, p. 389, 1966.
3. *K.S. Pitzer,* JACS, vol. 67, p. 1126, 1945.
4. *W.N. Lipscomb,* Boron Hydrides, N.Y., Amsterdam, Benjamin, 1963.
5. *W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 1683, 1964.
6. *R.E. Dickerson, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 27, p. 212, 1957.
7. *W.N. Lipscomb,* In Boron Hydride Chemistry/Ed. E.L. Muetterties, Academic Press, N.Y., pp. 30-78, 1975.
8. *R.E. Williams,* Inorg. Chem., vol. , p. 210, 1971; Chem. Rev., vol. 101, p. 1119, 2001
9. *H.C. Longnet-Higgins,* Qart. Rev. Chem. Soc., vol. 11, p. 121, 1957.
10. *H.C. Longnet-Higgins,* Roberts M. de V: Proc. Roy. Soc. Ser. A230, 1955, N 1180, p. 110.
11. *K. Wade,* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., vol. 18, p. 1, 1976.
12. *K. Wade,* Chem. Commun., p. 792, 1971.
13. *M.E. O'Neill, K. Wade,* Polyhedron, vol. 3, p. 119, 1984.
14. *K. Wade,* Electron Deficient Boron and Carbon Clusters Eds. G.A. Olah, K. Wade, R.E. Williams, N.Y., Wiley, 1991.
15. *R.W. Rudolph,* Acc. Chem. Res., vol. 9, p. 446, 1976.
16. *R.W. Rudolph, W.R. Pretzer,* Inorg. Chem., vol. 11, p. 1974, 1972.
17. *D.M.P. Mingos,* Nature Phys. Sci, vol. 99, p. 236, 1972.
18. *D.M.P. Mingos,* Acc. Chem. Res., vol. 17, p. 311, 1984.
19. *D.M.P. Mingos,* Adv. Organometal. Chem., vol. 15, p. 1, 1977.
20. *P. Brint, B. Sangchakt, P.W. Fowler, V.J. Weldon,* J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 2253, 1989.
21. *R.B. King,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1119, 2001.
22. *D.R. Armstrong, P.G. Perkins, J.J.P. Stewartm,* J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 627, 1973.
23. *P. Brint, E.F. Healy at all,* J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 2515, 1981.
24. *J. Bragin, D.S. Urevig, M. Diem,* J. Raman Spectroc., vol. 82, p. 86, 1982.
25. *E.L. Muetterties, R.E. Merrifild, H.E. Miller et all,* JACS., vol. 8, p. 2506, 1962.
26. *B.E. Douglas, C.A. Holingworth,* Symmetry in Bounding and Spectra. Toronto, Monreal, Sidney, Tokyo, p.343, 1985.
27. *W. Pretz, G. Peters,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 1831, 1999.
28. *Л.А. Лейтес, Л.Г. Виноградова, С.С. Букалов и др.,* Изв. АН СССР сер. хим., с. 1975, 1985.
29. *L.A. Leits, S.S. Bukalov, A.P. Kurbakova, M.M. Kaganski, Yu.L. Gaft, N.T. Kuznetsov, I.A. Zakharova,* Spectrochimica Acta, vol. 38A, p. 1047, 1982.
30. *L.A. Leits,* Chem. Rev., vol. 92, p. 279, 1992.
31. *Л.А. Лейтс, А.П. Курбакова, М.М. Каганский и др.* Изв. АН СССР сер. хим., т. 10, с. 2284, 1983; E.G. Kononova, L.A. Leites, S.S. Bukalov etc., Chem. Phys. Lett., vol. 390, p. 279, 2004; E.G. Kononova, L.A. Leites, S.S. Bukalov etc., J. Mol. Struct., vol. 794, p. 148, 2006; L.A. Leites, R.R. Aysin, E.G. Kononova at al, Rus. Chem. Bull. Inter. Ed., vol. 67, p. 1340, 2018.
32. *J.R. Bowser, A. Bonny, J.R. Pipal, R.N. Grimes,* JACS, vol. 101, p. 6229, 1979.
33. *L.A. Leites, R.R. Aysin, E.G. Kononova, S.S. Bukalov et all,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 4911, 2007.
34. *G. Allard,* Bull. Soc. Chim. Fr., vol. 51, p. 1213, 1932.

35. *L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Kristallogr.,* bd. 87, s. 181, 1943.
36. *G.S. Zhdanov, N.G. Sevastjanov,* Compt. Rend Acad. Sci. USSR, vol. 32, p. 432, 1941; А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения. Екатеринбург, 1997; D. Emin, T. Aselage, C.L. Beckel at al. Boron-Rich Solids. N.Y. Am. Inst. Phys. 1986; H. Werheit, Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. Ed. R. Freer. Dordrecht; Klower, 1990.
37. *J.L. Boone,* JACS, vol. 86, p. 5036, 1964.
38. *M. Atoji, W.H. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 81, p. 605, 1959.
39. *R. Schaeffer, Q. Johnson, G.S. Smit,* Inorg. Chem., vol. 4, p. 917, 1965.
40. *И.Ю. Кузнецов, Д.М. Виницкий, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 32, с. 1803, 1987.
41. *В.П. Тарасов, М.А. Меладзе, Виницкий, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 34, с. 630, 1989.
42. *J. Thesing, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 45b, s. 641, 1990.
43. *W. Preetz, E. Parzich, Z. Naturforsch,* bd. 48b, s. 1737, 1993.
44. *W. Preetz, J. Thesing, Z. Naturforsch,* bd. 44b, s. 121, 1989.
45. *W. Preetz, A. Heinrich, J. Thesing, Z. Naturforsch,* bd. 43b, s. 1319, 1988.
46. *В.И. Привалов, В.П. Тарасов, М.А. Меладзе, Виницкий, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 34, с. 1121, 1989.
47. *В.И. Привалов, В.П. Тарасов, М.А. Меладзе, Виницкий, К.А. Солнцев, Ю.А. Буслаев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 31, с. 1113, 1986.
48. *B. Pedersen,* J. Chem. Phys., vol. 41, p. 122, 1964.
49. *T. Onak, G.B. Dunks, R.A. Beandet, R.L. Poynter,* JACS, vol. 88, p. 4622, 1966.
50. *F. Klanberg, D.R. Eaton, L.J. Guggenberger, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 18, p. 1312, 1979.
51. *D.A. Kleir, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 18, p. 1312, 1979; A.M. Mebel, O.P. Charkin, P.v.R. Schleyer, Inorg. Chem., vol. 32, p. 469, 1993.
52. *B. Stibr, O.L. Tok, W. Milius at all,* Ang. Chem. Int. Ed., vol. 41, p. 2126, 2002.
53. *B. Stibr,* Chem. Rev., vol. 92, p. 225, 1992.
54. *E.V. Mutseneck, H. Wadepohl, M. Enders at all,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 2911, 2010.
55. *N.S. Hosmane, J.A. Maguire,* In Comprehensive Chemistry III, Elsevier, Oxford, vol. 3, p. 175, 2006.
56. *D. Bublitz, A. Franken, W. Preetz, H. Thomson, Z. Naturforsch,* bd. 51b, s. 744, 1996.
57. *F. Schlüter, E. Berhardt, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 636, s. 2462, 2010.
58. *B. Albert,* Angew. Chem., vol. 110, p. 1135, 1998;
A. *Albert, K. Hoffmann, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 625, s. 709, 1999.
59. *E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 4, p. 769, 1965.
60. *E.L. Muetterties, K.J. Packer,* JACS., vol. 86, p. 293, 1964.
61. *L.J. Guggenberger,* Inorg. Chem., vol. 8, p. 2771, 1969.
62. *G.S. Pawley,* Acta Crystallogr., vol. 20, p. 631, 1966.
63. *R.A. Jacobson, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 31, p. 605, 1959.
64. *H. Hart, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol., p. 1070, 1968.
65. *R. Hoffmann,* J. Chem. Phys., vol. 39, p. 1397, 1963.
66. *E.L. Muetterties, R.J. Wiersema, M.F. Hawthorne,* JACS., vol. 95, p. 7520, 1973.
67. *E.L. Muetterties, E.L. Hoel, C.G. Salentine, M.F. Hawthorne,* Inorg. Chem., vol., 14, p. 2771, 1969.
68. *E.L. Muetterties, K.J. Packer,* JACS., vol. 86, p. 293, 1964.
69. *E.L. Muetterties, E.L. Hoel, C.G. Salentine, M.F. Hawthorne,* Inorg. Chem., vol., 14, p. 950, 1975.

70. *E.L. Muetterties,* Tetrahedron, vol. 30, p. 1595, 1974.
71. *М.А. Порай-Кошиц, Л.А. Асланов,* Ж. структ. химии, т. 13, с. 266, 1972.
72. *D.A. Kleier, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 18, p. 1312, 1979.
73. *E.I. Tolpin, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 95, p. 2384, 1973.
74. *J. Poater, M. Duran, M. Solá and B. Silvi,* Chem. Rev., vol. 105, p. 3911, 2006.
75. *D.D. Dixon, D.A. Kleiner, T.A. Halgren at all,* JACS., vol. 99, p. 6226, 1977
76. *M.L. McKee* in Encyclopedia of Computational Chemistry, Schleyer P.v.R. (Ed) Wiley, N.Y., 1998.
77. *W.N. Lipscomb,* Science, vol.153, p. 373, 1966; vol.196, p. 1047, 1977.
78. *F. Klanberg, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol.5, p. 1955, 1966.
79. *E.L. Muetterties,* JACS, vol. 91, p. 1636, 1969.
80. *E.J. Corey, R. Noyori, T.K. Schaaf,* JACS, vol. 92, p. 2586, 1970.
81. *E.J. Corey, S.M. Albonico, V. Koelliker, T.K. Schaaf, R.K. Varma,* JACS, vol. 93, p. 1491, 1971.
82. *E.J. Corey, G. Moinet,* JACS, vol. 95, p. 6831, 1973.
83. *C. Corminboeuf, M.D. Wodrich, R.B. King, P von R. Schleyer,* Dalton Trans., p. 1745, 2008.
84. *E.L. Muetterties, C.M. Wright,* Qurt. Rev. (London), vol. 21, p. 109, 1967.
85. *Zh. Chen and R.B. King,* Chem. Rev., vol. 105, p. 3613, 2005.
86. *L.J. Guggenberger,* Inorg. Chem., vol. 7, p. 2260, 1968.
87. *R. Hoffmann, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 2872, 1962.
88. *D.J. Fuller, D.L. Keprt,* Inorg. Chem., vol.21, p. 163, 1982.
89. *L.J. Guggenberger, E.L. Muetterties,* JACS, vol. 98, p. 7221, 1976.
90. *E.L. Muetterties et all,* Inorg. Chem., vol. 14, p. 950, 1975.
91. *R.B. King,* Inorg. Chim. Acta, vol. 49, p. 237, 1981.
92. *B.M. Gimarc, J.J. Ott,* Inorg. Chem., vol. 25, p. 2708, 1986.
93. *E.L. Muetterties, B.F. Beier,* Bull. Soc. Chim. Belg., vol. 84, p. 397, 1975.
94. *E.H. Wong, M.G. Gatter, R.M. Kabbani,* Inorg. Chem., vol. 21, p. 4022, 1982.
95. *E.L. Muetterties , A.T. Storr,* JACS., vol. 91, p. 3098, 1969.
96. *F.N. Teble et all,* JACS, vol. 88, p. 609, 1966.
97. *W.N. Lipscomb, A.R. Pitochelli, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 81, p. 5833, 1959.
98. *Б.М. Михайлов,* Химия бороводородов, М. Наука, 1967.
99. *J. Reddy, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 81, p. 754, 1959.
100. *R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 1779, 1962.
101. *A. Kaczmarczyk, R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb,* Proc. Natl. Acad. Sci. US, vol. 48, p. 729, 1962.
102. *W.J. Dulmage, W.N. Lipscomb,* Acta Cryst., vol. 5, p. 260, 1952.
103. *T. E. Paxson, M.F. Hawthorne, L.B. Brown, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 13, p. 2772, 1974.
104. *E.L. Muetterties, Balthis, Y.T. Chia et all,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 444, 1964.
105. *S.J. Lippard, D.A. Ucko,* Inorg. Chem., vol. 7, p. 1050, 1968.
106. *Н. Гринвуд, А. Эршно,* Химия элементов тт.1 и 2, пер. с англ. п/р В.А. Михайлова, М. БИНОМ, 2008.
107. *L. Pauling,* The Nature of the Chemical Bond Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, 3 rd. ed. 126, 150, 246, 256, 413.
108. *F.E. Scarbrough, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 11, p. 369, 1972.
109. *C.H. Schwalbe, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 10, p. 160, 1971.
110. *L.S. Bartell, B.l. Carroll,* J. Chem. Phys., vol. 42, p. 1135, 1965.
111. *W.E. Palke, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 45, p. 3948, 1966.
112. *D.S. Marynick, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 11, p. 820, 1972.
113. *D.S. Marynick, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 95, p. 7244, 1973.

114. *I.R. Epstein, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 10, p. 1921, 1971.
115. *E.L. Muetterties,* Boron Hydride Academic Press, N.Y., 1975.
116. *G.R. Eaton, W.N. Lipscomb,* NMR Studies of Boron Hydrides Compounds, Benjamin, N.Y., 1969.
117. *A.R. Pitochelli, R. Ettinger, J.A. Dupont, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 84, p. 1057, 1962.
118. *W. Preetz, H-G Srebny, H.C. Marsmann, Z. Naturforsch,* bd. 39b, s. 6, 1984.
119. *S. Heřmanek,* Chem. Rev., vol. 92, p. 325, 1992.
120. *N.N. Greewood,* Boron, Pergamon Press, Oxford, 1975.
121. *W.H. Eberhard, B.L. Grawford, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 22, p. 989, 1954.
122. *P.T. Ford, R.E. Richards,* Discussions Faraday Soc., vol. 19, p. 230, 1955.
123. *G. Herzberg,* Spectra of Diatomic Molecules N.Y., 1950.
124. *C.E. Nordman,* Reimann, JACS, vol. 81, p. 3538, 1959.
125. *S. Geller, J. Chem.* Phys., vol. 32, p. 1569, 1960.
126. *E.B. More, L.L. Lohr, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 35, p. 1329, 1961.
127. *V.D. Aftandilian, H.C. Miller, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 1, p. 734, 1962.
128. *C. Tsai, W. Steib,* JACS, vol. 88, p. 4513, 1966.
129. *G. Evrard, J.A.Jr. Ricci, I. Bernal etc,* J. Chem. Soc. Chem. Commn., vol. 234, 1974.
130. *O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 625, s. 1193, 1999.
131. *O. Volkov, P. Paetzold, J. Organomet.* Chem., vol. 680, p. 301, 2003.
132. *И.Б. Сиваев,* Журн. неорган. химии, т. 64, с. 789, 2019.
133. *B.R.S. Hansen, M. Paskevicius, H.-W. Li, E. Akiba, T.R. Jensen,* Coord. Chem. Rev., vol. 323, p. 60, 2016.
134. *I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, S. Sjöberg,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 67, p. 679, 2002.
135. *D.A. Kleier, D.A. Dixon, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 17, p. 166, 1978.
136. *O. Volkov, K. Radacki, P. Paetzold, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 627, s. 1185, 2001.
137. *B.M. Grimarc, B. Dai, D.S. Warren, J.J. Ott,* JACS, vol. 112, p. 2597, 1990.
138. *R. Rousseau, S.Lee,* J. Chem. Phys., vol. 101, p. 10753, 1994.
139. *R.S. Berry,* J. Chem. Phys., vol. 32, p. 933, 1960.
140. *R.R. Holmes,* Acc. Chem. Res., vol. 5, p. 296, 1972.
141. *B.M. Grimarc, J.J. Ott,* Inorg. Chem., vol. 25, p. 83, 1966.
142. *J.J. Ott, C.A. Brown, B.M. Grimarc,* Inorg. Chem., vol. 28, p. 4269, 1989.
143. *A.M. Mebel, P.v.R. Schleyer, K. Najafian, O.P. Charkin,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 1693, 1998.
144. *D.J. Wales, A.j. Stone,* Inorg. Chem., vol. 26, p. 3845, 1987.
145. *D.M.P. Mingos, R.J. Jonuston,* Polyhedron, vol. 7, p. 2437, 1988.
146. *N.T. Kuznetsov,* Rus. J. Inorg. Chem., suppl. 1, p. 568, 2002.
147. *E.L. Muetterties, R.E. Merrifield, H.C. Miller at all,* JACS, vol. 84, p. 2506, 1962.
148. *E.G. Kononova, L.A. Leites, S.S. Bukalov at all,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 4911, 2007.
149. *J. Joseph, B.M. Grimarc, M. Zhao,* Polyhedron, vol. 12, p. 2841, 1993.
150. *M.A. Fox, K. Wade in Yu.N. Bubnov (Ed).* Boron Chemistry at the Beginning of the 21th Century Editorial URSS, Moscow, p. 17, 2003.
151. *R.F. Bader,* Atoms in Molecules: a Quantum Theory. Clareudon Press. Oxford, UK, 438 pp, 1990.

152. *J.D. Kennedy* in Casanova (Ed), the Boron-Carborane-Carbocation, Wiley, N.Y., p. 85, 1998.

153. *R.J. Warsema, M.F. Hawthorne,* Inorg. Chem., vol. 12, p. 785, 1973.

154. *A. Franken, C.A. Kilner, M. Thornton, J.D. Kennedy, J. Organomet.* Chem., vol. 657, p. 180, 2002.

155. *M.G. Medvedev, I.S. Bushmarikov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko,* Science, p. 355, 2017.

156. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев.* Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М. Наука. 2009.

157. *J. Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi,* Chem. Rev., vol. 105, p. 3920, 2015.

158. *R. Bochicchio, R. Pones, A. Torre, L. Lain,* Teor. Chim. Acc., vol. 105, p. 292, 2001.

159. *J.A. Wunderlich, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 82, p. 4427, 1960.

160. *A.R. Pitochelli, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 82, p. 3228, 1960.

161. *W.N. Lipscomb* "Advances in Inorganic and Radio-chemistry", vol. 1, Academic Press, N.Y., p. 117.

162. *С.И. Успенская, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Ж. структ. химии, т. 16, с. 482, 1975.

163. *J. Tiritiris, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 628, s. 1411, 2002.

164. Due Van Nguyen Thesis: New salt-like dodecahydro-closo-dodekaborates and efforts for the partial hydroxylation of B12H122- anionos (Institute for anorganische Chemie der Universidad, Stuttgart, 2009.

165. *J. Tiritiris, T. Schleid, K. Müller, W. Preetz, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 626, s. 323, 2000.

166. *J. Tiritiris, T. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 629, s. 1390, 2003.

167. *В.И. Пономарев, Т.Ю. Любезнова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Коорд. химия, т. 17, с. 21, 1991.

168. *К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, В.И. Пономарев,* Докл. АН СССР, т. 228, с. 853, 1976.

169. *L. He, H.-W. Li, S.-J. Hwang, E. Akiba,* J. Chem. Phys., vol. 118, p. 6084, 2014

170. *J.-H. Her, M. Yousufuddin, W. Zhon at all,* Inorg. Chem., vol. 47, p. 9757, 2008.

171. *О.А. Канаева, Г.С. Климчук, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 32, с. 803, 1987.

172. *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук,* Журн. неорган. химии, т. 16, с. 645; 1218, 1987.

173. *P. Hu, L. Zhang at all,* Chem. J. Chin. Univ., vol. 9, p. 954, 1988.

174. *J. Tiritiris,* Untersuchungen zu Reaktivität, Aufbau und struktureller Dynamik von Salzartigen. University of Stuttgart, Stuttgart, 2004.

175. *К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, В.И. Пономарев,* Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 12, с. 1044, 1976.

176. *J. Tiritiris, T. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 630, s. 541, 2004.

177. *К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, Н.В. Раниев,* Докл. АН СССР, т. 221, с. 1378, 1973.

178. *J. Tiritiris, T. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 632, s. 1593, 2005.

179. *J. Tiritiris, T. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 634, s. 317, 2007.

180. *К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, Н.В. Раниев, В.Е. Заводник,* Докл. АН СССР, т. 232, с. 1366, 1977.

181. *К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, Л.Н. Кольба, В.М. Агре,* Журн. неорган. химии, т. 22, с. 313, 1977.

182. *Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев, Г.С. Климчук,* Неорган. материалы, т. 14, с. 2013, 1978.

183. *E.H. Wong, L. Prasad, E.J. Gabe, M.G. Gatter,* Inorg. Chem., vol. 22, p. 1143, 1983.

184. *P.v.R. Schleyer, K. Najafian,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 3454, 1998.
185. *W.T. Klooster, T.F. Koetzle, P.E.M. Siegbahn, T.B. Richardson, R.H. Grabtree,* JACS, vol. 121, p. 6337, 1999.
186. *J. Tiritiris, Th. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 627, s. 1836, 2001.
187. *J. Tiritiris, Th. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 634, s. 317, 2008.
188. *T. Pilati, A. Forni, J. Appl.* Crystallogr., vol. 31, p. 503, 1998.
189. *M. Spies, R. Gruehn, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 456, s. 222, 1979.
190. *J. Tiritiris, Th. Schleid, Z. Kristallgr.* Suppl., bd. 22, s. 181, 2005.
191. *J. Tiritiris, Van Ng-D, Th. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 630, s. 1763, 2004.
192. *J. Tiritiris,* Dissertation, Univ. Stuttgart, 2003.
193. *Y. Sadikin, E. Didelot, Zb. Lodziana, R. Černy,* Dalton Trans., vol. 47, p. 5843, 2018.
194. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова, Л.В. Гоева,* Коорд. химия, т. 17, с. 21, 1991.
195. *Ю.Н. Михайлов, А.С. Канищева, Л.А. Земскова, В.Э. Мистрюков, Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 2343, 1982.
196. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов,* Труды МИТХТ, Т. 2, №2, с. 21, 1972.

Глава 3
Химическая связь, проблемы пространственной (3d) ароматичности в полиэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) и их стабильность

Неорганическая химия бора является, без сомнения, одной из наиболее разнообразных и сложных среди всех элементов периодической системы. Атом бора, в отличие от атомов углерода и кремния, ближайшим аналогом которых он является, характеризуется малыми размерами (радиус атома 0,98 Å, ковалентный радиус 0,82 Å, радиус иона 0,23 (+3e) Å) и высокой энергией ионизации (E^1=8,29811 эВ, E^3=37,92 эВ, E^5=340,13 эВ). Он также характеризуется меньшим числом валентных электронов ($2s^22p^1$) по сравнению с числом валентных орбиталей (s, p_x, p_y и p_z). Эти факторы с учётом близких значений электроотрицательностей B, C и H (B-2,04, C-2,55, H-2,20 [1-6]) объясняют обширную и необычную область ковалентной (молекулярной) химии бора. Трёхвалентный бор во многих случаях реализует вакантную p-АО для образования 4-х ковалентных связей с участием 4-х АО (s, p_x, p_y и p_z), что придаёт ему свойства акцептора электронной пары и возможность участия в многоцентровых связях с образованием цепочечных и каркасных структур. Как уже упоминалось, вопрос о строении бороводородов и, в особенности, характере химической связи в них сразу стал предметом обсуждения после их открытия А. Штоком в 1912 году [7], поскольку их строение не могло быть удовлетворительно объяснено в рамках существовавших тогда концепций химической связи. Это особенно отчётливо было очевидно на простейшем гидриде бора – диборане B_2H_6. По стехиометрии он подобен этану C_2H_6, но с недостающей парой электронов. Кроме того, долгое время не было понятно, почему BF_3, BCl_3, $B(CH_3)_3$ устойчивы в мономерном состоянии, а моноборан устойчив только в форме димера. Структурная химия бороводородов началась в 1950 году определением структуры декаборана $B_{10}H_{14}$ методом РСА [8], когда было установлено, что её основой является икосаэдрический фрагмент из борного остова. Вскоре, в 1951 году были определены структуры диборана B_2H_6 и пентаборана B_5H_9 [9, 10]. Даже после экспериментальных данных по структуре диборана ряд крупных учёных с большой неохотой принимали структуру B_2H_4 $(\mu\text{-H})_2$, содержавшую идеи химического связывания, не принятые в то время. Даже Л. Полинг, как упоминалось ранее, больше склонялся к этаноподобной структуре диборана. Широко дискутировались идеи одноэлектронных связей [11], весьма распространены были представления о резонансных структурах [12, 13]. Эти представления приводили в большинстве случаев к ошибочным заключениям о геометрической конфигурации известных бороводородов и не обладали реальной предсказательной способностью. Также бесперспективными оказались представления о наличии в диборане протонированной двойной связи [14] и о диборане как координационном соединении со структурой, укладывающейся в координационную теорию строения [15, 16].

Первое удовлетворительное теоретическое объяснение образования и характера связей в бороводородах было дано Липскомом на основе предложенной им концепции трёхцентровых двухэлектронных (3c2e) локализованных связей (орбиталей). На этой идее он разработал известный топологический метод локализованных связей, позволивший не только объяснить, но и предсказать новые структуры [19, 20, 23, 25, 27, 30].

Основу топологической теории Липскома составляют следующие положения при распределении 2c2e B-B и 3c2e B-B-B связей в сетке из борных атомов.

1. Используются только 1s АО водорода и 4 sp^3 гибридные АО атома бора.
2. Каждая терминальная B-H связь рассматривается как типичная 2c2e простая ковалентная связь, требующая 1s АО водорода и одну гибридную sp^3 АО бора, а также по одному электрону от атома водорода и атома бора. Так как разница в электроотрицательности атомов водорода и бора невелика, эти связи (B-H) можно считать неполярными. В полиядерных гидридах бора каждый атом бора может образовать одну связь B-H или вовсе её не иметь, но не более двух.
3. Каждая B-H-B 3c2e «мостиковая» связь соответствует заполненной 3c локализованной связевой орбитали, требующей АО водорода и по одной гибридной АО от каждого атома бора.
4. Орбитали и электроны любого индивидуального атома бора в первую очередь удовлетворяют требованиям внешних B-H и мостиковых B-H-B связей. Остающиеся АО и электроны локализованы в скелетных (каркасных) МО борного остова.

Относительные количества орбиталей, электронов, атомов водорода и бора, а также связей различного типа могут быть выражены в виде уравнений баланса. Для нейтральных бороводородов B_pH_{p+q} можно составить уравнение баланса:

2s + 3t + 2y +x = 3p (уравнение орбитального баланса)

s + 2t + 2y + x = 2p (уравнение электронного баланса)

s - 3c2e B-H-B связи; x – внешние 2c2e B-H связи

t - 3c2e B-B-B связи; y – 2c2e B-B связи

s + x = q s + t = p

В этих уравнениях учитывается, что каждый атом водорода образует внешнюю B-H связь. Обобщённая формула для бороводородов различного типа ионов может быть представлена в виде $B_rB_pH_{p+q+c}$ (r – число атомов бора без внешних B-H связей, p – число атомов бора, содержащих, по крайней мере, одну внешнюю B-H связь, c – заряд иона) [22]: Баланс электронов: $t + y = p+3r/2-c-q/2$

Баланс орбиталей: $s + t = p + r + c$

Баланс атомов H: $s + x = q + c$

Используя этот подход, структуру бороводорода можно выразить styx номером, соответствующим числу 3c2e B-H-B связей, 3c2e B-B-B связей, 2c2e B-B- связей и BH_2, соответственно [19-21]. Например, строение $B_{10}H_{14}$ можно выразить номером 4620. Однако этот метод оказался малоэффективным для высокосимметричных полиэдрических структур, так как для них

на основе уравнений баланса электронов, зарядов и связей трудно подобрать единственный набор локализованных связей, удовлетворяющий их симметрии. Например, уравнения баланса для аниона $B_6H_6^{2-}$ требуют, чтобы BH единицы были связаны вместе тремя 2c B-B связями и четырьмя 3c B-B-B связями, комбинация которых мало удовлетворяет известной для $B_6H_6^{2-}$ октаэдрической симметрии. Аналогично и с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$: три 2c B-B связи и десять 3c B-B-B связей, требующиеся для этого аниона, по-видимому, удовлетворяют икосаэдрическую симметрию намного меньше, чем комбинация шести 2c BB связей и восьми 3c BBB связей, которые должны быть для $B_{12}H_{12}^{2-}$. Иными словами, полиэдрические *клозо*-анионы $B_nH_n^{2-}$ и изоэлектронные соответствующие карбораны не могут быть объяснены с этих позиций.

Липском также распространил концепцию 3c2e на высшие бороводороды. В химии бороводородов наиболее важными являются два типа 3c2e-связей: мостиковые B-H-B и центральные 3c2e-связи B-B-B (рис. B2).

Что касается открытых 3c2e-связей B-B-B, то в бороводородах и их анионах они не встречаются, однако используются для описания связывания в карборанах и других гетероатомных бороводородных кластерах. Таким образом, в трёхцентровой связи B-H-B пара электронов составляется из электрона от атома водорода, а атомы бора вносят в электронную систему по ½e^-. Что касается центральной B-B-B связи, то орбитали бора имеют sp^3 или sp^2 – характер и каждый атом бора вносит в связывающую МО по 2/3e^-. Формализм таких трёхцентровых связей оказался полезным при описании их валентных структур. Особенно полезным оказалось использование центральных B-B-B связей, в которых все три атома бора являются попарными соседями, и топологически эквивалент служит в качестве теоретического базиса при обсуждении энергетики полиэдрических бороводородов. Сферическая сеть центральных B-B-B связей в значительной степени стабилизирует полиэдрические бороводородные ионы $B_nH_n^{2-}$. Локализованные 3c орбитали можно использовать для объяснения структуры и связывания в большинстве бороводородов, в меньшей степени *клозо*-бороводородов. Для *клозо*-бороводородов и крупных бороводородов с открытыми гранями необходимо учитывать все МО.

Топологическая теория бороводородов, развитая Липскомом [20, 21, 23], оказалась очень полезной не только для объяснения, но и для предсказания строения вновь открываемых бороводородов и их ионов, а также для объяснения строения кластеров других элементов. Эта теория локализованных 2-х и 3-центровых связей однозначно характеризует строение простых бороводородов, однако высшие и сложные по строению системы не всегда укладываются в рамки этой теории. В промежуточных случаях таких как декаборан $B_{10}H_{14}$ для образования локализованных орбиталей требуется 24 «резонансных гибрида» (даже если допускается, что открытые 3c2e B-B-B связи отсутствуют). В 1971 году Эпштейн и Липском сформулировали принцип резонансной стабилизации, скромно предположив, что существование многих валентных структур есть предпосылка к существованию молекул данной топологии [78], причём число допустимых валентных структур для каждого бороводорода заранее должно быть обработано математически.

Дельтаэдрические структуры $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) имеют число вершин, граней и рёбер в соответствии с теоремой Эйлера для многогранников:

V –E + F = 2, где V – число вершин, E – число рёбер и F – число граней.

Эта теорема заложила фундамент топологии (1750 г.) [31] раздела математики, изучающего свойства пространства, которые остаются неизменными при непрерывных деформациях (связанность, ориентируемость, компактность и др.). Термин «топология» впервые появился в работе Листинга, определившего его так: «Под топологией будем понимать учение о модальных отношениях пространственных образов – или о законах связности, взаимного положения и следования точек, линий, поверхностей, тел и их частей или их совокупности в пространстве, независимо от отношений мер и величин» [154]. Топологические проблемы широко обсуждались для π-электронных систем. Топология молекул задаётся точечной симметрией ядерной конфигурации и связями между этими точками. Отделение топологических эффектов от общей вариационной обработки симметричной молекулы может служить классификацией вопросов о физических основах некоторых наблюдаемых молекулярных свойств. Симметрия и характер связи в молекуле определяют энергетическую схему орбиталей и другие свойства, зависящие от распределения электронов, такие как порядок связи и зарядовая плотность.

Принципы топологии широко использовались в работах Липскома [20], Кинга [51-53], Айхары [57-59], Уильямса [27], Бэйдера [125], Уэйда [32] и др. применительно к полиэдрическим бороводородным и родственным системам. Наличие «наиболее сферических» дельтаэдрических структур во всех этих системах говорит о том, что они являются наиболее стабильными частицами среди бороводородов, подобно планарному бензольному кольцу в химии ароматических углеводородов. В 50-60-е годы считалось, что все полиэдрические бороводородные соединения имеют структуры, подобные фрагментам регулярного икосаэдра, за исключением пентаборана-9, структура которого вытекает из октаэдра. В настоящее время этот упрощённый икосаэдрический подход к полиэдрическим бороводородным соединениям потерял свою значимость. Таким образом, в полиэдрических борановых каркасах каждый атом бора поставляет два электрона в дельтаэдрический борный каркас, и один электрон для 2c2e B-H связи.

Выход из трудностей применения топологической теории к полиэдрическим системам, по существу, был указан Липскомом, применившим к этим системам метод молекулярных орбиталей. Важным моментом при этом является идея Липскома о разделении электронной системы в *клозо*-кластерах $B_nH_n^{2-}$ на подсистемы: каркасную (борный остов B_n) и экзо-полидрическую [20, 23-25], аналогично π- и σ- электронным подсистемам в планарных ароматических системах типа бензола и т. п. На рис. 3.1 приведены радиальные и тангенциальные связывающие МО для простейшего *клозо*-гексабората $B_6H_6^{2-}$ с относительными энергиями a_{1g}, t_{1u} и t_{2g} [38]. Эти МО обеспечивают связывание борного каркаса B_6.

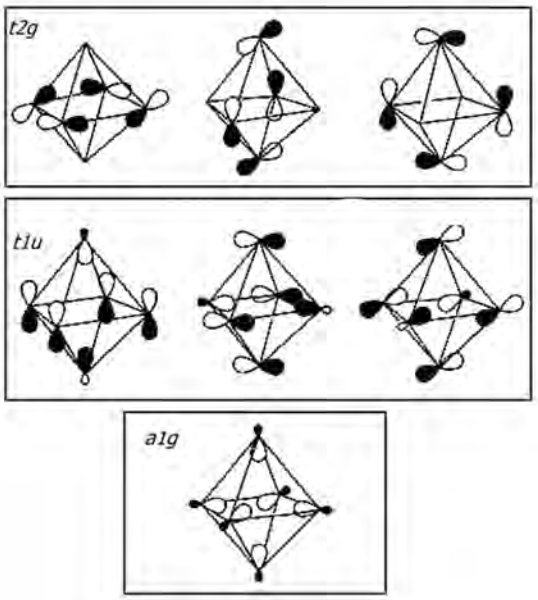


Рис. 3.1. Схематичное изображение семи связывающих молекулярных орбиталей в кластере $[B_6H_6]^{2-}$

Оставшиеся 6 sp МО обеспечивают образование шести σ-B-H экзо-полиэдрических связей. Вместо распределения (локализации) каркасных электронных пар необходимо сравнить их число с числом каркасных молекулярных орбиталей. Так для борного остова в икосаэдрическом полиэдре $B_{12}H_{12}^{2-}$, несмотря на наличие осей 3-го порядка простая картина 3-центровых орбиталей не даёт адекватного описания структуры. Каждый атом бора в борном каркасе имеет пять соседей – атомов бора, а из 2s и 2p-АО невозможно образовать пять независимых гибридных орбиталей. Конструктивный путь описания подобных структур – рассмотрение их как систем с делокализованными электронами посредством делокализованных МО, причём степень делокализации может быть большей, чем в трёхцентровых орбиталях. В полиэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) координационные числа атомов бора (по бору в каркасе) равны 4 и 5, за исключением $B_{11}H_{11}^{2-}$, где одна вершина имеет к. ч. = 6. Важный шаг в систематизации бороводородных полиэдрических структур был сделан Уэйдом [30, 32], который ввел правило 2n+2 электронов для устойчивых борных каркасов. Таким образом, появилось логическое электронное обоснование концепции Уильямса [27], а именно, что *клозо-, нидо-* и *арахно*-структуры связаны между собой, т. е. в них содержится одинаковое число связывающих МО, образующих каркас. Формально удаление BH^{2+} фрагментов из $B_nH_n^{2-}$ приводит к *нидо*-системам $B_{n-1}H_{n-1}^{4-}$ и следующий такой же шаг – к *арахно*-системам $B_{n-2}H_{n-2}^{6-}$, указывая тем самым на связь между этими частицами. Рудольф и Претцер [33, 34] предприняли первую попытку найти структурные и электронные соотношения, предложенные

Уильямсом и Уэйдом, с использованием полуэмпирических методов МО. Мингос [35] объединил эти идеи и концепцию каркасных (остовных) электронных пар в полиэдрах, которые позволили относительно простым путём проанализировать структурное многообразие полиядерных молекул. Таким образом, фундаментальная концепция полиэдрических каркасных электронных пар Уэйда, Мингоса и Рудольфа позволила создать теоретические основы строения полиэдрических соединений на основе бороводородов, карбо- и гетероборанов, металлоорганических и чисто металлических кластеров. Так, полиэдры $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) составлены n BH-фрагментов, каждый атом бора которых вносит в образование полиэдрического борного остова три АО и $2e^-$, причём две p-АО ориентированы тангенциально к сфере, описанной вокруг полиэдра, а одна гибридная sp-АО направлена к центру полиэдра. Симметрия полиэдра диктует число связывающих МО. Так, для $B_nH_n^{2-}$ взаимодействие 2n тангенциальных АО приводит к n связывающим М и n разрыхляющим МО, а взаимодействие n внутренних АО приводит лишь к одной связывающей МО и (n-1) разрыхляющих МО. Суммирование всех связывающих МО борного каркаса даёт их общее число (n+1). Наиболее стабильная *клозо*-система будет существовать при полном заполнении электронными парами всех связывающих МО. Для этого нужно (2n+2) электрона, т. е. (n+1) электронных пар (правило Уэйда (2n+2)) [32]. Каждый BH фрагмент вносит в связывание борного каркаса одну электронную пару, что даёт в связывание каркаса n электронных пар от n BH фрагментов. Однако, для полного заполнения (n+1) связывающих МО борного остова необходимо (n+1) электронных пар или (2n+2) электронов и следовательно, стабильная частица B_nH_n может существовать только в виде дианиона $B_nH_n^{2-}$. Энергетические диаграммы МО $B_{12}H_{12}^{2-}$ [17, 18] и $B_{10}H_{10}^{2-}$ [36, 37] представлены на рис. 3.2 и 3.3.

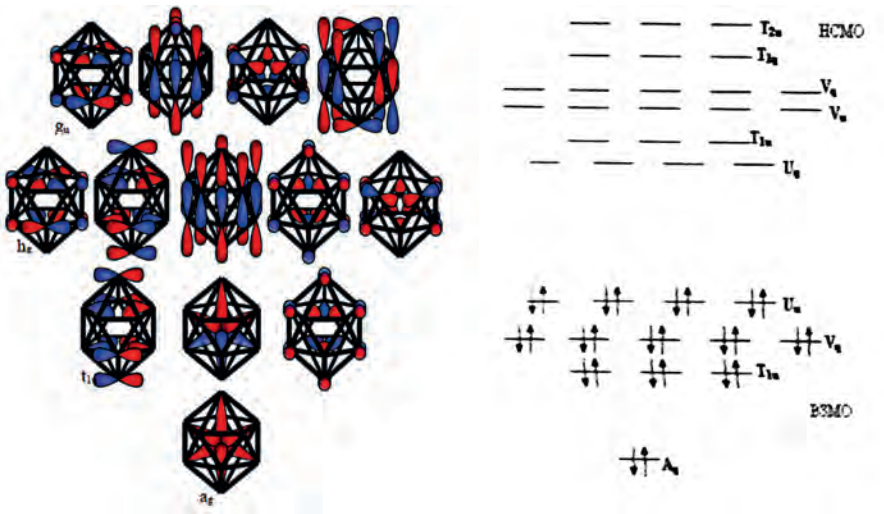


Рис. 3.2. Энергетическая диаграмма и связывающие орбитали $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

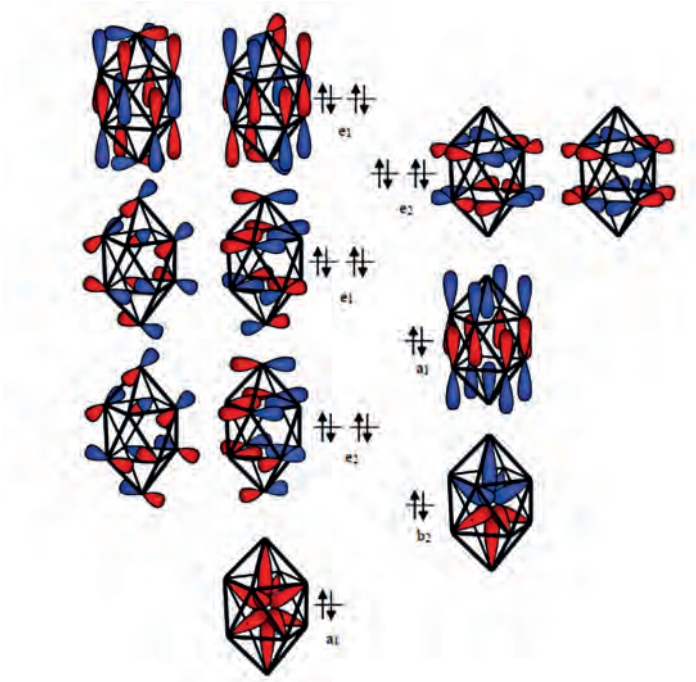


Рис. 3.3. Радиальные и тангенциальные связывающие орбитали $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

Так, в случае $B_6H_6^{2-}$ низкой по энергии является полносимметричная a_{1g} МО, в которую равный вклад вносят все радиальные орбитали (рис. 3.1). Следующая по энергии трижды вырожденная t_{1u} МО представляет собой комбинацию двух радиальных и четырёх тангенциальных АО. Высшая заполненная t_{2g} МО также трижды вырождена и представляет собой комбинацию четырёх тангенциальных АО. Таким образом, связь в борном остове B_6 обеспечивают 7МО, в борном остове B_{10}=11МО и в борном остове B_{12}-13МО, т. е., как указано в нём, во всех случаях имеется (n+1) МО, для полного заполнения которых необходимо 2n+2 связевых электронов, что обеспечивает стабильность систем. Поскольку частица B_nH_n имеет (n+1) МО и 2n электронов, то она может существовать только в форме двухзарядного аниона $B_nH_n^{2-}$. Впервые это было установлено Лонге-Хиггенсом и Робертсом [17, 18] и развито Липскомом, Уэйдом и др. Эти особенности строения *клозо*-боранных анионов обуславливают весь комплекс их химического поведения.

Поскольку именно симметрия полиэдра определяет число связывающих МО, то эти *клозо*-системы являются ключевыми для других изоэлектронных систем, например таких как карбораны, металлобораны и металлокарбораны и т. п. Уэйд в [30, 32] ввёл понятие о порядке B-B связей в полиэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), в которых n каркасных атомов бора соединены вместе (n+1) связевыми электронными парами. Он предложил рассматривать каркасные атомы бора как связанные вместе сеткой двухцентровых

связей дробного порядка вдоль рёбер полиэдров. Число электронных пар, относящихся к каждому ребру B-B, принимается как эффективный порядок связи двухцентрового ребра. Средний порядок связи в *клозо*-системе рассчитывался делением общего числа каркасных связевых пар (n+1) на число рёбер B-B, которое для n вершин составляет 3n-6. Это даёт формальный порядок связи B-B для анионов $B_nH_n^{2-}$ при условии, что все B-B полиэдрические рёбра имеют одинаковую длину. При этих условиях высокосимметричные анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеют средние порядки и длины B-B связей: 0,58 и 1,69 Å, 0,43 и 1,77 Å, соответственно. Менее симметричные анионы имеют два или три типа B-B связей в борном каркасе (табл. 1) [32].

Таблица 1. Каркасные порядки связей в анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12).

Анион	Координационные числа соединенных атомов бора (k)		Порядок связи[a] $(n+1)(k_1+k_2)/nk_1k_2$	Межатомные расстояния B-B в каркасе, Å
	k_1	k_2		
$B_6H_6^{2-}$	4	4	0,58	1,69
$B_7H_7^{2-}$	4	4	0,57	1,67[b]
	4	5	0,51	1,75[b]
$B_8H_8^{2-}$	4	4	0,56	1,56
	4	5	0,51	1,74
	5	5	0,45	1,93
$B_9H_9^{2-}$	4	5	0,50	1,71
	5	5	0,44	1,89
$B_{10}H_{10}^{2-}$	4	5	0,50	1,73
	5	5	0,44	1,83
$B_{11}H_{11}^{2-}$	4	5	0,49	1,70[b]
	4	6	0,45	1,78[b]
	5	5	0,44	1,79[b]
	5	6	0,40	1,95[b]
$B_{12}H_{12}^{2-}$	5	5	0,43	1,77

a – при равномерном распределении каркасных связевых электронов по всем атомам бора в борном каркасе.
b – вычисленные значения.

В анионах $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ каркасные электронные пары равномерно распределены между n каркасными атомами бора, причём каждый борный анион каркаса получает (n+1)/n электронных пар с k соединенными соседними атомами (k – каркасное координационное число), что составляет порядок этой вершины. Каркасный атом бора с k соседями каркаса содержит (n+1)/nk электронных пар. Таким образом, двухцентровая связь между двумя каркасными атомами бора с координационными числами k_1 и k_2 будет иметь $[(n+1)/nk_1 + (n+1)nk_2]$ электронных пар или $(n+1)(k_1+k_2)/nk_1k_2$, которые составляют порядок связи. Этот подход к правильной качественной последовательности порядка связи в каждом из этих анионов $B_nH_n^{2-}$: самые прочные связи имеют короткие рёбра и самые низкие координационные числа. Однако такой подход недооценивает степень, которой отличаются различные типы связей. Судя по их длине, самая короткая и самая длинная связь в $B_8H_8^{2-}$, по-видимому, имеют порядки 1,0 и 0,3, соответственно. Эти концепции близки к принципу изолобальной аналогии Р. Хоффманна [39], также создающему мост между

неорганической и органической химией на базе орбитальной симметрии и электронных факторов в кластерах (табл. 2).

Таблица 2. Изолобальные соотношения

Группы с элементами первого ряда	Число электронов		Металлоорганические группы
	валентных	каркасных	
CH, N, O^+	5	3	$Co(CO)_3$, $Ni(C_5H_5)$, $Re(CO)_4$, $Rh(C_6H_6)$
CH^+, C, BH	4	2	$Fe(CO)_3$, $Co(C_5H_5)$
CH_2^+, C^+, BeH	3	1	$Mn(CO)_3$, $Fe(C_5H_5)$

Данные правила применимы для кластерных структур, включающих бороводороды, карбо- и гетероборан, металлоорганические и чисто металлические кластеры.

Объединение этих концепций позволяет значительно расширить обобщения по синтезу и строению различных классов химических соединений.

Эти идеи получили дальнейшее развитие в работах Уэйда и сотр. [32, 163-166]. В таблице 3 приведены межатомные расстояния (L, pm) для различных типов полиэдрических рёбер в *клозо*-анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6, 8-12), классифицированные в соответствии со связанностью каркасных атомов, k и k^1 для двух связанных атомов бора (k есть число полиэдрических рёбер, которые связаны с данным атомом бора). В таблице также приведены вычисленные индексы связей, I, порядок связей, $\tilde{n}$ и энтальпии связей E_1 и E_2. Отдельные записи делаются в тех случаях, когда имеются неэквивалентные рёбра данной связанности – например, для двух типов рёбер, соединяющих атомы с координационными числами (по бору) 4 и 5 в $B_8H_8^{2-}$, и для двух типов рёберных связывающих атомов с координационными числами 5 и 5 в $B_9H_9^{2-}$. Средние значения приведены в таблице 4.

Таблица 3. Межатомные расстояния (L, pm), индексы связи (I), порядки связи ($\tilde{n}$) и энтальпии E_1 и E_2 (ккал/моль) для анионов $B_nH_n^{2-}$

Анионы	L	k, k^{1a}	I	$\tilde{n}$	E_1	E_2
$B_6H_6^{2-}$ $B_7H_7^{2-}$	168,6x12	4,4	0,681	0,583	203	219
	163[c]x5	4,4	0,845	0,706	252	250
$B_8H_8^{2-}$	179[c]x10	4,5	0,528	0,413	157	172
	155,9x2	4,4	0,926	0,912	276	299
	171,7x4	4,5	0.700	0,523	209	203
	175,6x8	4,5	0.529	0,462	258	186
$B_9H_9^{2-}$	192,6x4	5,5	0,463	0,270	138	128
	170,8x12	4,5	0,663	0,542	198	208
	183,7x3	5,5	0,445	0,355	136	155
$B_{10}H_{10}^{2-}$	190,6x6	5,5	0,449	0,288	134	134
	167,8x8	4,5	0,674	0,599	201	223
$B_{11}H_{11}^{2-}$	181,0x16	5,5	0,501	0,389	149	165
	165,5x4	4,5	0,772	0,638	230	233
	174,5x2	4,6	0,576	0,476	172	190
	177,1x2	4,5	0,510	0,440	152	180
	178,8x15	5,5	0,527	0,416	157	173
$B_{12}H_{12}^{2-}$	201,2x4	5,6	0,376	0,212	112	108
	177,5x30	5,5	0,539	0,433	161	178

a – k и k^1 – координационные числа атомов бора в каркасе (по бору).

Одна структурная особенность этих *клозо*-анионов $B_nH_n^{2-}$ довольно ярко выражена: длины полиэдрических рёбер значительно возрастают со связанностью атомов, составляющих полиэдр. Ясно, что чем больше атомов связывает данный атом бора, тем слабее и, следовательно, длиннее будут эти связи, так как атомная доля (n+1) каркасных связывающих электронов должна подразделяться между большим количеством двухцентровых связей. Эта структурная тенденция отражается на тенденции рассчитанных I, $\tilde{n}$, E и E_2, хотя E_2 больше E_1 в среднем на 8%, обе величины E_2 и E_1 показывают одинаковую общую тенденцию с небольшими исключениями, не влияющими на качество структурных данных и наших приближений (табл. 4).

Таблица 4. Средние величины связей, L[a], индексы, I, порядок $\tilde{n}$, и энтальпии E_2 и E_3 (ккал/моль) в соответствии с каркасными связанностями, k в анионах $B_nH_n^{2-}$.

k, k[1]	L	I	$\tilde{n}$	E_1	E_2
4,4	166,8	0,716	0,630	230	213
4,5	171,0	0,644	0,540	207	192
4,6	174,5	0,576	0,476	190	172
5,5	180,7	0,514	0,396	167	153
5,6	201,2	0,376	0,212	108	112

a – данные относятся только для n=6, 8-12.

Расчёты энтальпии связей из их длины приводятся в [43, 47, 163-165], индексы связи – из расчётов CNDO-SCF молекулярной электронной структуры. Важные отличия между длиной связи и индексом заключаются в том, что первые предполагают единственно значимыми связывающими взаимодействиями те x, которые находятся в непосредственной координационной сфере соответствующих атомов и связывают их силу с их длиной, независимо от связанности рассматриваемых атомов, тогда как второй связывает энтальпии связей с параметром (индексом связи), который является мерой электронной плотности между соответствующими ядрами, которая может изменяться как с атомной связанностью, так и с межъядерными расстояниями и включает все парные взаимодействия, будь то с участием атомов первой координационной сферы или более отдалённых, фактор, который может иметь значение с кластерными соединениями, для которых пренебрежение кросс-полиэдральными взаимодействиями может быть неоправданным В таблице 5 представлены общие B-B связевые индексы, $\sum I$ порядки связи, $\sum\tilde{n}$ в соответствии с числом каркасных электронных пар в $B_nH_n^{2-}$.

Таблица 5. Суммарные индексы B-B связей $\sum I$, порядки связи, $\sum\tilde{n}$ в соответствии с числом каркасных электронных пар в $B_nH_n^{2}$.

n	∑I(B-B)	∑I(B-B)	∑I	∑I-(n+1)	$\sum\tilde{n}$	$\sum\tilde{n}$-(n+1)
6	8,17	0,14	8,31	1,31	7,00	0,00
7			9,59	1,59	7,66	-0,34
8	10,74	0,17	10.91	1,91	8,69	-0,31
9	12,02	0,25	12,27	2,27	9,30	-0,70
10	13,41	0,24	13,65	2,65	11,02	-0,53
11	14,67	0,33	15,00	3,00	11,47	-0,49
12	16,17	0,23	16,39	3,39	13,00	0,00

Рассмотренные данные указывают на то, что пики стабильности анионов относятся к $B_6H_6^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Эти данные показывают, что чем больше анионы используют их каркасные электронные пары, тем больше эффект при возрастании n, хотя из-за тенденции роста двухцентровых связей (3n-6) в этих полиэдрических кластерах с ростом n средняя энтальпия на двухцентровую связь уменьшается (за исключением E_1) с ростом n.

При избытке каркасных электронов (по сравнению с правилом 2n+2) происходит раскрытие полиэдра с образованием открытых *нидо*-структур, которые можно рассматривать как соответствующий полиэдр без одной вершины. Дальнейшее увеличение числа электронов в каркасе приводит к *арахно*-структурам, которые также можно рассматривать как *клозо*-структуры без двух вершин. Классификация кластерных бороводородных структур и число каркасных электронных пар представлены в табл. 6, а взаимосвязь *клозо*-, *нидо*- и *арахно*- структур на рисунке Уильямса В.3.

Диагональные линии связывания частицы, имеющие одинаковое число каркасных электронов. Атомы водорода, кроме принадлежащих фрагментам BH, и заряды анионов опущены [32].

Таблица 6. Классификация кластерных бороводородных структур

Тип	Формула*1	Число электронных пар каркаса	Примеры
клозо	$B_nH_n^{2-}$	n+1	$B_6H_6^{2-} \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-}$
нидо	B_nH_{n+4}	n+2	B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$
арахно	B_nH_{n+6}	n+3	B_4H_{10}, B_5H_{11}
*гифо**2	B_nH_{n+8}	n+4	Нет*3

*1 В некоторых случаях протоны могут быть удалены; так ион $B_5H_8^-$ возникает в результате депротонирования B_5H_9

*2 Название произошло от греческого слова сеть

*3 Известны некоторые производные

Что касается распределения делокализованной электроной плотности в *клозо*-структурах $B_nH_n^{2-}$, то в октаэдре $B_6H_6^{2-}$ основная часть электронной плотности сконцентрирована внутри борного каркаса (рис. 3.4); с увеличением числа атомов в каркасе электронная плотность смещается к сфере из атомов бора, и в икосаэдрическом анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ наибольшая электронная плотность делокализована в основном снаружи полиэдра (рис. 3.6) [17, 18, 36-38, 40-42, 72-75]. Электронная плотность в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$ занимает промежуточное положение (рис. 3.6).

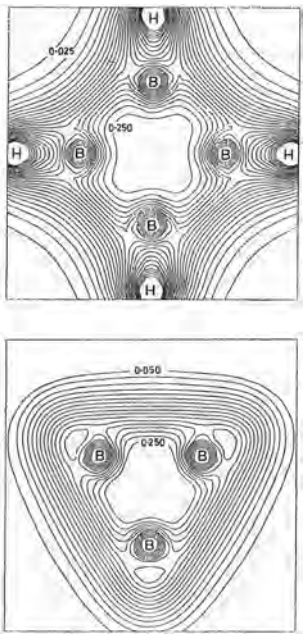


Рис. 3.4. Контуры электронной плотности для аниона $[B_6H_6]^{2-}$, перпендикулярно осям C_4 (сверху) и C_3 (снизу)

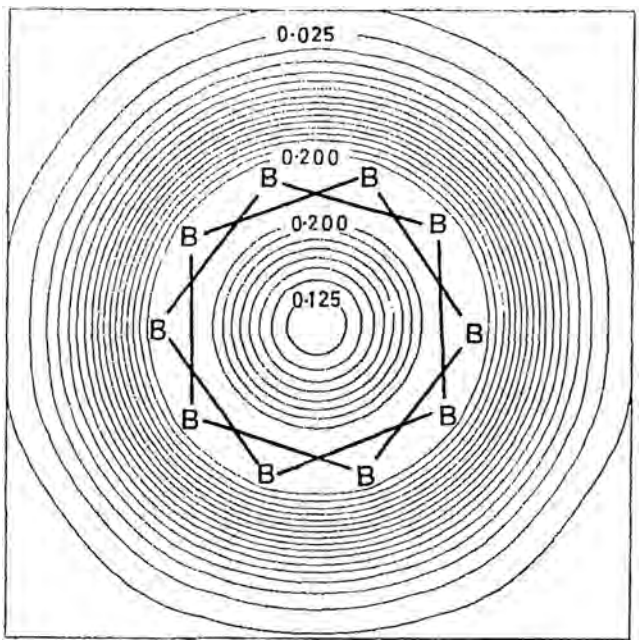


Рис. 3.5. Контуры электронной плотности для $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (перпендикулярно оси C_5)

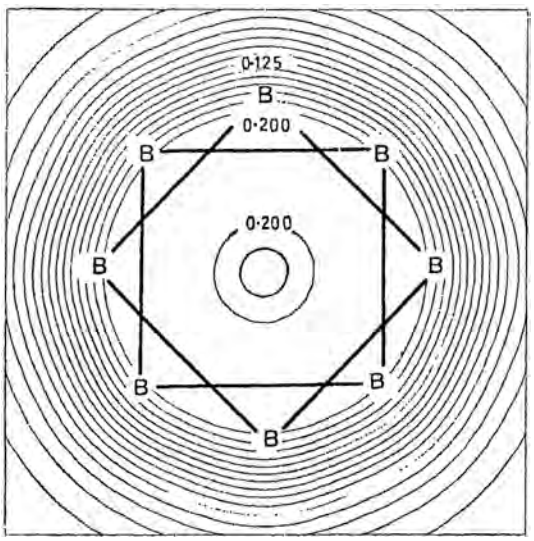


Рис. 3.6. Контуры электронной плотности для $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (перпендикулярно оси C_4)

Как уже отмечалось ранее, первые попытки приспособить структуры с локализованными связями для дельтаэдрических бороводородов были предприняты Липскомом с сотр. [43] с использованием волновых функций, рассчитанных в приближении дифференциального перекрывания. В 1984 году О'Нэйл и Уэйд [44] проверили такие схемы с локализованным связыванием, используя следующие приближения.

- Каждый каркасный атом бора участвует в трёх каркасных связях (кроме внешней связи).
- Каждое ребро в каркасе B_n – полиэдра должно представлять собой 2c2e-связь B-B или 3c2e-связь B-B-B.
- Пара атомов бора не может быть одновременно связана друг с другом как 2c2e-связью B-B, так и одной или двумя 3c2e-связями B-B-B, так как такое окружение требует слишком большого сближения участвующих АО.
- Пересекающиеся внутри полиэдра орбитали, которые существенно больше длины рёбер, должны рассматриваться как несвязывающиеся.
- Если сеть индивидуальных связей не соответствует симметрии полиэдра, необходим резонанс между наиболее вероятными каноническими формами.

Такая концепция вносит определённые ограничения на комбинации 2c2e-связей B-B и 3c2e-связей B-B-B, а именно для вершин с к.ч.=3 возможны только три 2c2e-связи B-B вдоль полиэдрических рёбер, соответствующих локализованному связыванию по рёбрам или три 3c2e связи B-B-B в полиэдрических гранях. Для вершины с к.ч.=4, по крайней мере, одна 3c2e-связь должна встречаться у вершины, так как нет достаточного количества

орбиталей для образования только 2c2e-связей B-B вдоль каждого из 4-х рёбер вершины с к.ч.=4. Для вершин с к.ч.=5 как минимум две 3c2e-связи должны быть у каждой вершины, и, наконец, для вершин с к.ч.=6 все три внутренние связи должны быть 3c2e-связями B-B-B. О'Нейл и Уэйд рассмотрели также вероятность существования дельтаэдрических структур изоэлектронных и изолобальных B_nH_n [44], которые могут быть либо нейтральными [45] (типа B_nX_n с X-галоген), либо быть дианионами $B_nH_n^{2-}$, либо изоэлектронными и изолобальными $B_nH_n^{4-}$ (такие как восьмивершинник $Cp_4Ni_4B_4H_4$) [48]. Для существования таких дельтаэдрических структур необходимы два критерия:

- Способность удовлетворительно представлять структуры типа Кекуле с использованием 2c2e- и 3c2e- связей.
- Вырождение ВЗМО и НСМО.

Последний критерий относится к конфигурациям замкнутого типа $B_nH_n^{2-}$. Таким образом, требования наличия невырожденных ВЗМО для нейтральных B_nH_n также приводят к замкнутой конфигурации, как и для невырожденных НСМО для $B_nH_n^{2-}$. Эти результаты суммировали в табл. 7.

Таблица 7. Возможности существования частиц $B_nH_n^{2-}$ с зарядами q=0, 2-, 4-

Дельтаэдр	Формула	Вырождение		Существование структур Кекуле для B_nH_n при q		
		ВЗМО	НСМО	0	2-	4-
Октаэдр	B_6H_6	3	3	-	+	-
Пентагональная бипирамида	B_7H_7	2	2	-	+	-
Додекаэдр	B_8H_8	1	1	+	+	+
Трёхшапочная тригональная призма	B_9H_9	1	1	+	+	+
Двухшапочная квадратная антипризма	$B_{10}H_{10}$	2	2	-	+	-
Октадекаэдр	$B_{11}H_{11}$	1	1	+	+	+
Икосаэдр	$B_{12}H_{12}$	4	4	-	+	-

Эти данные показывают, что дельтаэдрические частицы B_nH_n (n=8, 9 и 11) потенциально возможны при q=0,2- и 4-, тогда как частицы с n=6, 7, 10 и 12 стабильны только при q=2-. Гиллеспи с авт. [47] развил схему преобладающих альтернативных пар для описания распределения электронов в дельтаэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ и родственных частицах, при которой каркасные электронные пары предполагаются локализованными у каждой вершины, т. е. используются 2n из 2n+2 каркасных электронов, а остающаяся электронная пара рассматривается делокализованной внутри практически сферической поверхности, на которой лежат каркасные электроны, но она не в состоянии объяснить высокую симметрию и высокую стабильность кластерных структур $B_nH_n^{2-}$. Такая схема даёт более ясную картину распределения электронов, чем схема резонансных структур, а также сохраняет симметрию дельтаэдра. Таким образом, любые дельтаэдрические бороводородные анионы $B_nH_n^{2-}$ ($n\leq6\leq12$) намного стабильнее (по отношению к воздуху, температуре, влаге и многим другим химическим реагентам), чем нейтральные бороводороды с открытыми структурами. Следует отметить, что

конфигурации из 2c2e-связей B-B и 3c2e-связей B-B-B в индивидуальных структурах Кекуле для наиболее симметричных анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ не соответствуют экспериментально установленной высокой симметрии этих анионов, как и индивидуальная структура Кекуле для бензола не имеет полной симметрии C_6, наблюдаемой экспериментально.

Они также предложили подход для расчёта дробного порядка B-B связи в анионах $B_nH_n^{2-}$. Каждый фрагмент BH дает (2+2/n) электронов в качестве вклада в (n+1) каркасные электронные пары, и эти вклады равномерно распределяются между k двухцентровыми связями. Фрагменты BH образуют связи с соседними атомами бора (k - число полиэдрических ребер, исходящих от вершины). Можно выделить ребро полиэдра, связывающее два атома бора со скелетными связываниями k_1 и k_2 $(2+2/n)(1/k_1+1/k_2)$, т.е. $2(n+1)(k_1+k_2)/nk_1k_2$ электронов, и таким образом порядок связи равен $\tilde{n}$-$(n+1))(k_1+k_2)/nk_1k_2$. Для $B_6H_6^{2-}$ с n=6, $k_1=k_2=4$, все рёбра полиэдра формально имеют порядок 7/12=0,58; для $B_7H_7^{2-}$ с n=7, $k_1=4$, $k_2=5$, апикально-экваториальные рёбра имеют формальный порядок связи 18/35=0,51, а экваториальные рёбра -4/7=0,57. Данные [47] приведены в таблице 8.

Таблица 8. Межатомные расстояния L(Å), связевые индексы I и порядки связей $\tilde{n}$ в *клозо*-борановых анионах

Анионы	L	k_1,k_2	I	$\tilde{n}_L$	$\tilde{n}_{VEPS}$	$\tilde{n}_{3c2c}$
$B_6H_6^{2-}$	1,686	4,4	0,68	0,58	0,58	0,58
$B_7H_7^{2-}$	1,63[a]	4,4	0,85	0,71	0,57	0,58
	1,79[a]	4,5	0,53	0,41	0,51	0,43
$B_8H_8^{2-}$	1,559	4,4	0,93	0,91	0,56	0,83
	1,717	4,5	0,70	0,52	0,50	0,83
	1,756	4,5	0,53	0,46	0,50	0,33
	1,926	5,5	0,46	0,27	0,45	0,33
$B_9H_9^{2-}$	1,708	4,5	0,66	0,54	0,50	0,58
	1,837	5,5	0,46	0,36	0,44	0,33
	1,906	5,5	0,45	0,29	0,44	0,33
$B_{10}H_{10}^{2-}$	1,678	4,5	0,67	0,60	0,50	0,58
	1,796	5,5	0,51	0,40	0,44	0,42
	1,810	5,5	0,50	0,39	0,44	0,38
$B_{11}H_{11}^{2-}$	1,655	4,5	0,77	0,64	0,49	0,75
	1,745	4,6	0,58	0,48	0,45	0,50
	1,771	4,5	0,51	0,44	0,49	0,75
	1,788	5,5	0,53	0,42	0,44	0,38
	2,012	5,6	0,38	0,22	0,40	0,33
$B_{12}H_{12}^{2-}$	1,775	5,5	0,54	0,43	0,43	0,43

a – вычисленные значения.

Значения $\tilde{n}_L$ вычислены из длин связей L.

Значения $\tilde{n}_{3c2c}$ рассчитаны из схем 3c2e электронных пар.

Значения $\tilde{n}_{VEPS}$ дают обнадёживающий ориентир для того, как рёберные связи изменяются по силе (а также по длине) в этих *клозо*-кластерах, хотя они неизбежно не различают связи, занимающие не эквивалентные места (как в случае $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$). Однако эти значения недооценивают степень изменения прочности связывания в тех случаях, когда атомы с меньшей связанностью притягивают несколько большую долю каркасного электронного заряда.

Уэйд и др. в серии расчётных работ по применению расширенного метода Хюккеля (ЕНМО) к полиэдрическим бороводородам *клозо*- $B_nH_n^{2-}$ и *клозо*- B_nH_n с n=3-12 рассчитали их относительную стабильность [44, 47, 63, 75, 163-166] в зависимости от топологии. Триангулярная полиэдрическая структура анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) и нейтральных галогенидов бора $B_nX_n^{2-}$ (n=4, 7-12) является общепринятой особенностью в химии кластеров бора. Топологическая основа предпочтительнее их дельтаэдрической структуры обсуждалась многими авторами [8-11], которые отметили, что такие структуры минимизируют число связывающих контактов и что они требуют (n+1) каркасных электронных пар для максимального каркасного связывания, таким образом утверждаются правила каркасного электронного подсчёта, что и используется [12-16].

Идеальная кластерная геометрия анионов $B_nH_n^{2-}$ требует, чтобы все каркасные атомы лежали на одной сфере (теория Стоуна) [9, 28, 29], однако это требует большой вариации в B-B расстояниях. Исключение составляют анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$, в которых атомы бора прямо располагаются на сферической поверхности. И, наконец, третий тип геометрии $B_nH_n^{2-}$, когда все полиэдрические рёбра одинаковы по длине. В таблице 9 приведены общие электронные энергии для всех $B_nH_n^{2-}$ с n=5-12, рассчитанные для каждого из трёх геометрических приближений. Все геометрии анионов показывают, что $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ должны быть устойчивы к реакции диспропорционирования, анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ склонен к диспропорционированию на $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Так же нестабилен и диспропорционирует $B_7H_7^{2-}$, как это и наблюдалось некоторыми авторами [40], например, $B_7H_7^{2-} \rightarrow B_6H_6^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-}$ ($B_{12}H_{12}^{2-}$); для аниона $B_8H_8^{2-} \rightarrow B_7H_7^{2-} + B_9H_9^{2-}$, хотя он образуется за счёт реакции $B_9H_9^{2-} \rightarrow B_8H_8^{2-} + B_7H_7^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-}$. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ весьма стабилен и не подвергается реакциям диспропорционирования. На рис. 3.7 показано общее уменьшение электронной энергии $B_nH_n^{2-}$ на атом бора с ростом n, что неудивительно, так как число каркасных электронных пар на атом бора, (n+1)/n, также уменьшается [166].

Таблица. 9 Электронные энергии и инкременты по ЕНМО расчётам *клозо*-анионов $B_nH_n^{2-}$ (ev) [9, 20, 28]

Анионы	Триангулярная геометрия			Экспериментальная геометрия			Сферическая геометрия		
	Электронная энергия	Инкремент	Δ(ΔE)	Электронная энергия	Инкремент	Δ(ΔE)	Электронная энергия	Инкремент	Δ(ΔE)
$B_5H_5^{2-}$	-318,9354	-60,8539		-319,4615	-60,2267		-319,2696	-60,4191	
$B_6H_6^{2-}$	-379,7893	-57,2962	+3,5577	-379,6887	-59,7633	+0,4634	-379,6887	-59,5422	+0,8769
$B_7H_7^{2-}$	-437,0855	-58,9556	-1,6594	-439,4520	-59,3158	+0,4475	-439,2309	-59,5455	-0,0033
$B_8H_8^{2-}$	-496,0411	-59,5292	-0,5736	-498,7678	-59,7797	-0,4639	-498,7764	-59,7796	-0,2341
$B_9H_9^{2-}$	-555,5703	-59,5088	+0,0204	-558,5475	-59,5749	+0,2048	-558,5560	-59,3227	+0,4569
$B_{10}H_{10}^{2-}$	-615,0791	-56,9746	+2,5342	-618,1224	-59,4447	+0,1302	-617,8787	-59,1774	+0,1453
$B_{11}H_{11}^{2-}$	-672,0537	-64,8429	-7,8683	-677,5671	-61,8875	-2,4428	-677,0561	-62,3985	-3,2211
$B_{12}H_{12}^{2-}$	-736,8966			-739,4546			-739,4546		

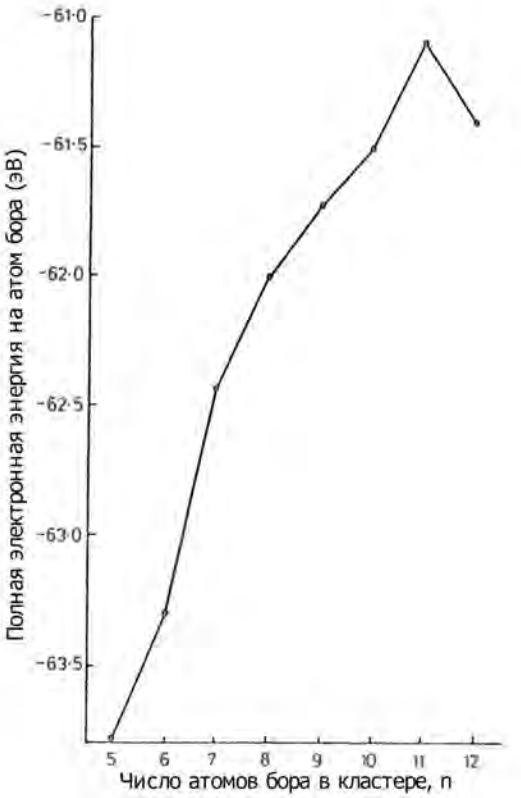


Рис. 3.7. Полная электронная энергия на каждый атом бора для кластеров $B_nH_n^{2-}$ в зависимости от количества атомов в кластере.

Из него видно, что *клозо*-боратные анионы $B_nH_n^{2-}$ можно разделить на две категории: $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ как наиболее стабильные и все остальные. В [90] рассматривается принятая такая же зависимость только вместо электронной энергии используется ΔH_{cdd} (суммарная ВН аддитивная энергия в ккал/моль).

Разложение каркасных электронных пар в $B_6H_6^{2-}$ на локализованные связи указывает, что октаэдрическая структура совместима с 6-тью, 7-ю или 8-ю каркасными связевыми парами, и порядки связей для ребер октаэдра будут возрастать с числом электронов, доступных для каркасного связывания. Таким образом, трактовка структуры в терминах только локализованных связей не имеет прогностического значения для этих систем и не объясняет, почему необходимо семь каркасных связевых пар. Электронное строение $B_6H_6^{2-}$ адекватно описывается только на основе делокализованных связей.

В кластере $B_9H_9^{2-}$ каждый из атомов бора использует одну sp-гибридную орбиталь, направленную наружу кластера для образования связи с атомом водорода, а другую, направленную вовнутрь для связывания внутри кластера. Оставшиеся две p-орбитали каждого атома бора, направленные по касательной к поверхности кластера связываются с аналогичными p-АО и направленными вовнутрь sp-гибридными орбиталями других атомов бора.

Таким образом, образующиеся n+1 МО-орбитали принимают (2n+2)$\bar{e}$, обеспечивая тем самым высокую стабильность двухзарядного аниона $B_9H_9^{2-}$ [71]. Однако авторы [72, 73] полагают, что использование таких подходов является очень сложным для предсказания структурных параметров в *клозо*-боратных анионах, таких как длины связей и углы между ними, а также а также для относительной стабильности большого числа интермедиатов внутри молекулярных перегруппировок. Ими был предложен альтернативный подход рассмотрения связывания в анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=9-12). Каждый атом бора связан одновременно со всеми остальными атомами бора, и глубина такого взаимодействия зависит от межатомных расстояний. Использование простейших попарных взаимодействий между двумя атомами B_i и B_j, расположенными на расстоянии d_{ij} друг от друга позволяет определить энергии связывания между ними:

$$u_{ij} = \frac{1}{d^x} - \frac{1}{d^y}$$

где x> y

Общая энергия связывания в этом случае равна: $U = \sum_{ij} u_{ij}$, где d и u в произвольных единицах измерения. Значения x и y получены из экспериментальных данных РСА для анионов $B_9H_9^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$. Данная модель проста и может быть использована для широкого круга структур, позволяет детально предсказать их геометрию, а также информацию об их энергетических барьерах перегруппировок и возможные переходные состояния. Этот метод не чувствителен к природе гетероатомов в полиэдре и может использоваться для карборанов, азаборанов, металлоборанов и др. Именно этот подход позволил предложить возможность существования альтернативных геометрий для аниона $B_9H_9^{2-}$ (рис. 3.8).

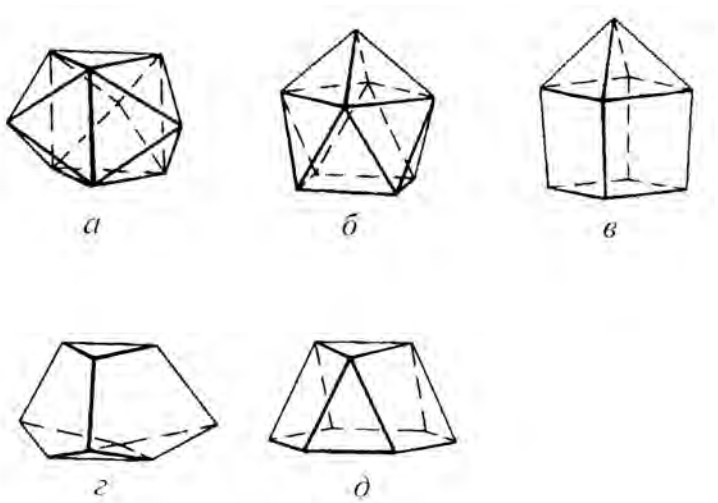


Рис. 3.8. Полиэдры с девятью вершинами: *(а)* трехшапочная тригональная призма, *(б)* одношапочная квадратная антипризма, *(в)* одношапочный куб, *(г)* трижды усеченный икосаэдр, *(д)* треугольный купол.

Наиболее вероятными структурами $B_9H_9^{2-}$ являются трехшапочная тригональная призма с симметрией аниона $B_9H_9^{2-}$ D_{3h} и одношапочная квадратная антипризма с симметрией C_{4v} (рис. 3.9).

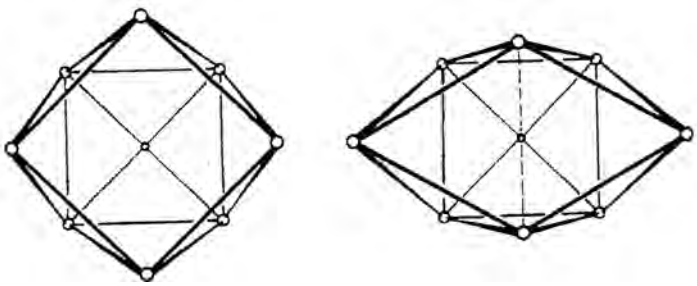


Рис. 3.9. C_{4v} и D_{3h} модели полиэдра B_9 (вид вдоль оси C_4 квадратной антипризмы и вдоль одной из C_2 осей тригональной призмы, соответственно).

Симметрия $B_9H_9^{2-}$ в форме D_{3h} трехшапочной тригональной призмы имеет невырожденные граничные орбитали [64]. Орбиталь ВЗМО имеет симметрию a^1_2 и является антисвязывающей для ребер, связывающих шапочные и призматические ребра. Орбиталь НСМО имеет симметрии a^{11}_2 с точно обратными ребро-связывающими или антисвязывающими характеристиками. Замкнутая электронная конфигурация, следовательно, возможна для D_{3h} трехшапочных тригональных призм девятиатомных кластеров с 9, 10 или 11 остовных электронных пар, примером которых могут быть гомонуклеарные кластеры B_9H_9 [43, 76], $B_9H_9^{2-}$ [27, 43] и Bi_9^{5+} [75, 43], соответственно. Связывание может быть самым сильным при доступных 10 остовных связевых парах. Добавление или удаление одного или двух электронов к ним от системы с 10-ю электронными парами приводит к искажению структуры. Когда происходит удаление электронов с идеальной системы с 10 электронными парами то ожидается, изменение длины ребер в тригональной призме: длина g ребер увеличивается, а длина ребер f уменьшается, в то время, как связи типа h (у шапочных атомов) также удлиняются. На рис. 3.10 приведена схема системы локализованных связей в 9-ти атомном D_{3h} трехшапочном тригональном призматическом кластере.

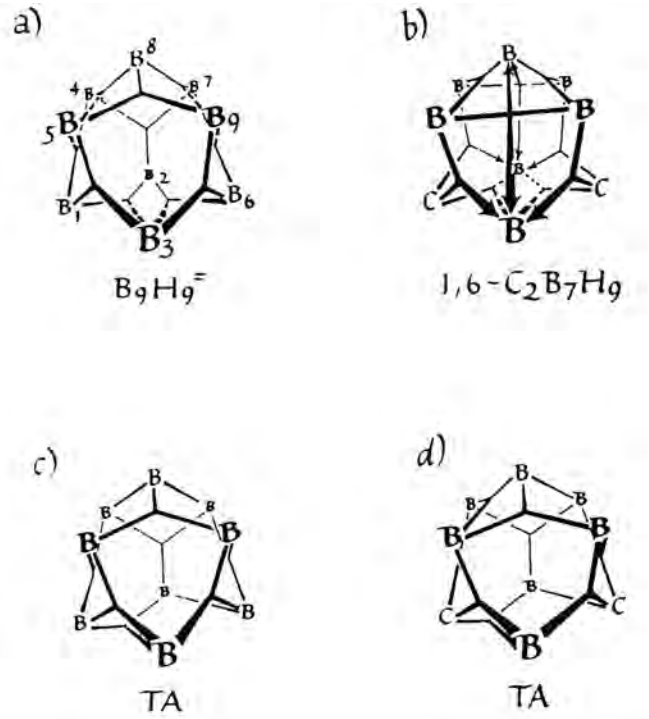


Рис. 3.10. ЛМО структуры для n = 9: (a) ЛМО для $[B_9H_9]^{2-}$; (b) ЛМО для 1,6 – $C_2B_7H_9$; (c) ТА структуры для $[B_9H_9]^{2-}$; (d) ТА структуры для 1,6 – $C_2B_7H_9$;

Межъядерные расстояния приведены в таблице 8. Интересно, что порядок связи в 0,33[1] указан для обоих типов ребер призмы, безотносительно от числа доступных электронов, хотя ребра типа, связывающие шапочные атомы с гранью прямоугольной призмы, увеличивают свой порядок от 0,50 до 0,58-0,66[1] тогда, как число остовных электронных пар увеличивается от 9 до 11. Длины этих ребер должны уменьшаться относительно длины других ребер от B_9Cl_9 через $B_9H_9^{2-}$ к Bi_9^{5+}. Межатомные расстояния, однако, плохо коррелируются с этими предсказаниями. Например, для B_9Cl_9 ребра, формально имеющие порядок 0,33[1] и оба, связывающие атомы с к=5, различаются по длине более, чем на 0,28 Å. Ребра, связывающие шапочные атомы бора, по общему признанию, являются самыми короткими в этом анионе, как этого требует наивысший порядок связи, но эта особенность может быть, с другой стороны, отнесена к более низкому координационному числу шапочных атомов (к=4). Анион $B_9H_9^{2-}$ с 10- остовными связывающими парами, отнесенными к трем 2с и семи 3с остовным связям, представляет собой немного неудовлетворительную картину со связями, формально имеющими порядок 0,33[1], отличающимися по длине только на 0,07 Å, причем оба значительно длиннее, чем связи с порядком 0,58. Ребра, которые должны иметь самый высокий порядок, действительно являются самыми короткими (3,10 Å), но другие ребра, каждое из которых формально имеет порядок связи 0,33[1], отличаются примерно на 0,50 Å по длине. У этих 9-ти вершинных систем, можно видеть, следовательно,

что, несмотря на то, что для всех кластеров можно изобразить систему локализованных связей с электронным распределением, тем не менее, они предполагают быть, по-видимому, явно дезориентирующими особенно в случае систем, содержащих 9 или 11 остовных электронных пар.

Расчет полных энергий связывания (табл. 10) [72] позволил предложить и иные возможные геометрии девятивершинных полиэдров (рис. 3.8).

Таблица 10. Полные энергии связывания для девятивершинных полиэдров [72]

Полиэдр	Полная энергия связывания, U(эВ)	ΔU относительно 3-х шапочной тригональной призмы
3-х шапочная тригональная призма	-8,6217	0,0000
Моношапочная квадратная антипризма	-8,6195	0,0021
Моношапочный куб	-8,5679	0,0538
Трехгранный икосаэдр	-8,5013	0,1204
Трехугольный купол	-8,4479	0,1738

Эти расчеты подтверждают возможность существования аниона $B_9H_9^{2-}$ в виде одношапочной квадратной антипризмы и, в меньшей степени, в виде моношапочного куба. Более того, на основании формы поверхности потенциальной энергии авторы утверждают, что между этими тремя формами возможны перегруппировки. Однако, данные модификации аниона $B_9H_9^{2-}$ до сих пор экспериментально подтвердить не удалось.

Если попытаться описать связи в каркасе в гипотетических частицах $B_{10}H_{10}$ и $B_{10}H_{10}^{4-}$ с D_{4d} симметрией, подобной $B_{10}H_{10}^{2-}$, с использованием 2c и 3c связей, то получается различная картина [25]. Частица $B_{10}H_{10}$ с 10-ю каркасными электронными парами будет требовать 10 3c связей, если каждый атом бора будет участвовать в трех каркасных связях. Учитывая требования шапочных атомов бора с к.ч.=4, необходимо распределить 6 из 10 3c связей на эти атомы, три на каждую квадратную пирамиду, оставляя четыре 3c связи, распределенные по граням, связывающим тропикальные атомы бора одной полусферы с такими же – другой. Десятиатомный с десятиэлектронными парами кластер с D_{4d} симметрией в форме двухшапочной квадратной антипризмой не подходит либо по МО, либо локализованным связям. Гипотетически десятиатомник с 12-ю электронными парами $B_{10}H_{10}^{4-}$ имеет те же проблемы: при распределении требуемых шести 2c связей и шести 3c связей при сохранении двухшапочной квадратной антипризмы с D_{4d} симметрией; такие связи несовместимы со связыванием в этом полиэдре. Таким образом, обработка как по МО, так и по локализованным связям находятся в согласии с 11-ю электронными парами, но не с 10-ю или 12-ю электронными парами при сохранении D_{4d} симметрии. Так, в $Cu_2B_{10}H_{10}$ каждый атом Cu(1) присоединён к двум полиэдрам $B_{10}H_{10}^{2-}$ в кристаллической структуре (рис. 2.18) и каждый полиэдр $B_{10}H_{10}^{2-}$ – к четырём атомам Cu(1).

Взаимодействие происходит с прилегающими рёбрами одной вершины и противоположными рёбрами противоположной вершины. Таким образом, образуются 3c связи CuB_2. Эти связи объединяют Cu(1) и $B_{10}H_{10}^{2-}$ в бесконечные листы и тепловые колебания, поэтому немного значительнее нормальных для этой плоскости (рис. 2.18) [25].

Традиционно полиэдрические бораны и карбораны рассматриваются как «электрондефицитные» системы, но сейчас этот термин указывает на их неклассическую структуру, включающую не только 2c2e связи, но и 3c2e связывание. Для объяснения отличительных особенностей $B_{11}H_{11}^{2-}$ в [32] привлекаются квантовохимические расчёты геометрии $B_{11}H_{11}^{2-}$ и топологический анализ электронной плотности в рамках теории Бэйдера [125, 130]. Эта квантовая теория («quantum theory of atoms in molecules», QTAIM, или просто «atoms in molecules», AIM) основана на топологическом анализе функции распределения электронной плотности. Достоинством подхода является универсальность, с его помощью можно анализировать электронную плотность, полученную любым методом (как теоретическим, так и экспериментальным). При этом нужно оговориться, что сами результаты расчётов топологических параметров электронной плотности в кластерах в рамках AIM могут быть чувствительны к методу расчёта и используемому базису. В [32] использовали AIM анализ на уровне DFT с функционалом PBE0, который, по сведениям [144], обеспечивает несколько лучшее описание электронной плотности, чем широко используемый для молекулярных объектов B3LYP. Ещё более точные результаты могут быть получены по методу HF с учётом электронной корреляции по методу связанного кластера (CC2). Однако, несмотря на то, что рассчитанная функция распределения может не являться абсолютно точной, было доказано, что этой точности вполне достаточно для количественной оценки функции плотности потенциальной энергии и для определения энергии кристаллической решётки, что позволяет связать экспериментальные данные с теоретическими расчётами методами теории Бэйдера. Так как функция электронной плотности и её производные играют важную роль в формировании и определении молекулярной структуры [125, 162], её топологический анализ Бэйдером привёл к выводу о том, что структура молекул для заданной ядерной конфигурации полностью определяется набором и типом критических (нулевых) точек электронной плотности {rc}, в которых градиент c (r) равен нулю. Графическое изображение c (r) для конкретной молекулы даёт возможность визуализировать её атомы и её молекулярный граф. Тип критических точек обусловлен знаками c (r). Критическая точка отвечает локальному максимуму c (r), если все собственные значения матрицы A(rc) отрицательны, и, соответственно, локальному минимуму при A(rc)>0. Изучение собственных значений $A(r_i)$ даёт возможности определения характера взаимодействия атомов: сжатие электронной плотности в определённой критической точке или смещения электронной плотности и т. п.

В рамках AIM критерием для парного взаимодействия двух атомов является наличие (3, -1) связевых критических точек (*bcp*), тогда как кольца (циклы) и остовы (каркасы) определяются наличием (3, +1) кольцевых критических точек (*rcp*) и (3, +3) каркасных (или клеточных) критических точек (*ccp*), соответственно.

Наиболее важный результат заключается в том, что не все рёбра полиэдра $B_{11}H_{11}^{2-}$ могут быть ассоциированы с парным B-B взаимодействием. Во-первых, наблюдается отсутствие путей связи (по $(3_1$ -1) CP_S) между атомом B(1) и атомами B(4), B(5), B(6) и B(7), или проще 6к-5к B-B свя-

зей в молекулярном графе полиэдра. Эти связи имеют аномально длинные межатомные расстояния (>2,0 Å). И, как следствие, шестикоординационный атом бора B (1) внешне кажется координационно нарушенным. Кроме того, наблюдается недостаток B(4) B(7) и B(5) B(6) связевых путей, характеризующихся усреднёнными расстояниями в 1,86 Å, что также несколько больше, чем регулярное 5к-5к B-B расстояние 1,79 Å [32] (табл. 9). Эти результаты подтверждают трактовку *клозо*-полиэдров, как неклассических структур, которые не могут быть описаны общепринятыми схемами классической химии, где тире между двумя атомами подразумевает электронную пару. В общепринятых структурах полиэдров линии, связывающие атомы, используются только для того, чтобы отметить геометрию полиэдра, и не означают 2c2e связь. Удлинение 6к-5к B-B межатомных расстояний свыше 1,95 Å, предсказанное Уэйдом [30, 32] для этого типа связей, основанное на его концепции «фракционного порядка связи», предполагает ослабление связей, которое подтверждается результатами AIM анализа. С учётом ослабления этих B-B связевых путей появляются два шестичленных кольца с уменьшенной электронной плотностью в молекулярных графах $B_{11}H_{11}^{2-}$. Это указывает на ослабление связывания в верхней полусфере полиэдра и некоторые существенные последствия. Во-первых, увеличение мобильности 6к-B(1) атома и четырёх эквивалентных 5к-B(5) (4, 5, 6, 7) атомов бора, вызывающих появление в колебательных спектрах кластеров $B_{11}H_{11}^{2-}$ низкочастотных широкоамплитудных мод включающихдвижения этих атомов, что ведёт к нежёсткости полиэдра. Аномально широкие колебательные амплитуды этих мод подтверждены газофазной электронной дифракцией. Это также позволяет объяснить реакции внедрения различных фрагментов в «ослабленную» верхнюю полусферу $B_{11}H_{11}^{2-}$ с образованием соответствующих 12-вершинных *клозо*-кластеров. Соединения, подобные $B_{11}H_{11}^{2-}$ в [32], предлагается назвать квази-*клозо*-полиэдры. Для анализа характера химического связывания в $B_{11}H_{11}^{2-}$ в [32] исследованы топологические параметры, включая индексы делокализации δ (табл. 11).

Таблица 11. Характеристики химических связей и топологических параметров $B_{11}H_{11}^{2-}$ [32]

Тип связи	Порядок связи по Уэйду	Длина связи, Å	BCP	$\rho(1_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$ а.е.	δ(A,B) а.е.
6к-4к	0,45	~1,745	B(1)B(2)=B(1)B(3)	0,11937 0,12158	-0,14607 -0,15274	0,52 0,42
4к-5к	0,49	~1,67	B(2)B(4)=B(2)B(5)= B(3)B(6)=B(3)B(7)	0,14423 0,14916	-0,25930 -0,27539	0,68 0,65
4к-5к	0,49	~1,75	B(2)B(8)=B(3)B(9)	0,12246 0,12519	-0,12759 -0,14767	0,45 0,31
5к-5к	0,44	~1,78	B(4)B(10)=B(5)B(11)= B(6)B(11)=B(7)=B(10)	0,11871 0,12234	-0,14474 -0,16906	0,49 0,50
5к-5к	0,44	~1,78	B(4)B(8)=B((5)B(8)= B(6)B(9)=B(7)B(9)	0,11940 -	-0,10942 -	0,45 0,48
5к-5к	0,44	~1,78	B(8)B(10)=B(8)B(11)= B(9)B(10)=B(9)B(11)	0,11923 0,12339	-0,14306 -0,17109	0,48 0,48
5к-5к	0,44	~1,81	B(10)B(11)	0,11924 0,12339	-0,14307 -0,17109	0,48 0,48

Таблица 12. Индексы 3-центровой делокализации $B_{11}H_{11}^{2-}$ [32, 111, 112]

ABC триады	δ(ABC)	
	DFT/PBE0 метод	CC2 метод
B(1)B(2)B(4)=B(1)B(3)B(7)=B(1)B(2)B(5)=B(1)B(3)B(6)	0,074	0,076
B(8)B(10)B(11)B=B(9)B(10)B(11)	0,069	0,070
(B6)B(9)B(11)=B(7)B(9)B(10)=B(4)B(8)B(10)=B(5)B(8)B(11)	0,070	0,071
B(4)B(10)B(7)=B(5)B(11)B(6)	0,071	0,073
B(2)B(11)B(8)=B(2)B(5)B(8)=B(3)B(6)B(9)=B(3)B(7)B(9)	0,076	0,078
B(1)B(7)B(4)=B(1)B(5)B(6)	0,046	0,045
B(2)B(1)B(3)	0,013	0,012
B(1)B(2)B(8)=B(1)B(3)B(9)	0,010	0,010
B(2)B(8)B(10)=B(3)B(9)B(10)	0,007	0,007
B(2)B(5)B(4)=B(3)B(6)B(7)	0,017	0,017
B(2)B(4)B(10)=B(3)B(7)B(10)	0,010	-

Наиболее интересные результаты, общие для всех трёх уровней расчёта AIM, заключаются в том, что не все рёбра полиэдра могут ассоциироваться со связями B-B. Во-первых, недостаточная степень связи (или отсутствие связи), (нет (3, -1) *bcp*), между атомом B (1) и атомами B (4), B (5), B (6) и B (7), или проще 6к-5к B-B-связей в молекулярном графе полиэдра. Эти связи соответствуют ненормально длинным межатомным расстояниям (> 2 Å) и, как следствие, некоординационный атом бора B(1) кажется не координационно связанным. Кроме того, недостаточная связь (или отсутствие связи) B (4), B (7) и B (5), B(6), которая характеризуется длиной 1,86 Å, что также длиннее, чем регулярная 5к-5к B-B связь (1,79 Å).

Полиэдр $B_{11}H_{11}^{2-}$ имеет (3, +3) *ccp* в центре кластера, ρ(r) в этой критической точке мала и близка к другой (~ 0,020 а.е.). Следует отметить, что отсутствие связи между парами соседних атомов бора не означает, что между ними нет взаимодействия. Здесь уместно вспомнить 3c2e связи, типичные для боранов. Используя концепцию локализованных связей, Липском предложил styx правила [8, 20] для формального подсчёта числа двух- и трёхцентровых связей в открытых боранах. Однако эти правила не действуют для полиэдрических *клозо*-систем с высокой степенью электронной делокализации. Действительно, формальный подсчёт для $B_{11}H_{11}^{2-}$ анионов с применением styx правила дает странные результаты, которые не соответствуют симметрии этих полиэдров. В настоящее время трехцентровые связи идентифицируются с использованием результатов расчета величины индексов δ (ABC) 3c делокализации в рамках AIM теории [135, 136]. Значения δ (ABC) могут использоваться в качестве критерия относительной прочности 3c2e связи. При δ (ABC)=0 3c2e связь отсутствует. В случае полиэдров атомы бора, образующие эквивалентные тригональные грани, характеризуются величиной δ (BBB)=0,071. Это соответствует закрытой трёхцентровой связи. Если три соседних атома бора не образуют тригональную грань, тогда δ (BBB)=0,007, что близко к 0 и указывает на отсутствие в этом случае открытой 3-центровой связи. Значения δ (ABC) можно уверенно подразделить на три группы. Первая группа соответствует образованию тригональной грани. Значения δ (ABC) для этого случая находятся в интервале 0,07-0,08. Это замкнутая трёхцентровая грань в полиэдре. Во-первых, только два из

3-х B-B рёбер грани ассоциируют со связью. Это открытая трёхцентровая связь, например, в $B_{11}H_{11}^{2-}$ – это грань B(3)B(7)B(9). В обоих случаях (закрытая и открытая грань) значения δ (ABC) почти равны друг другу. Во-вторых, есть ещё уникальная ситуация, когда ни одно ребро тригональной грани не ассоциируется со связью на молекулярном графе (рис. 3.11).

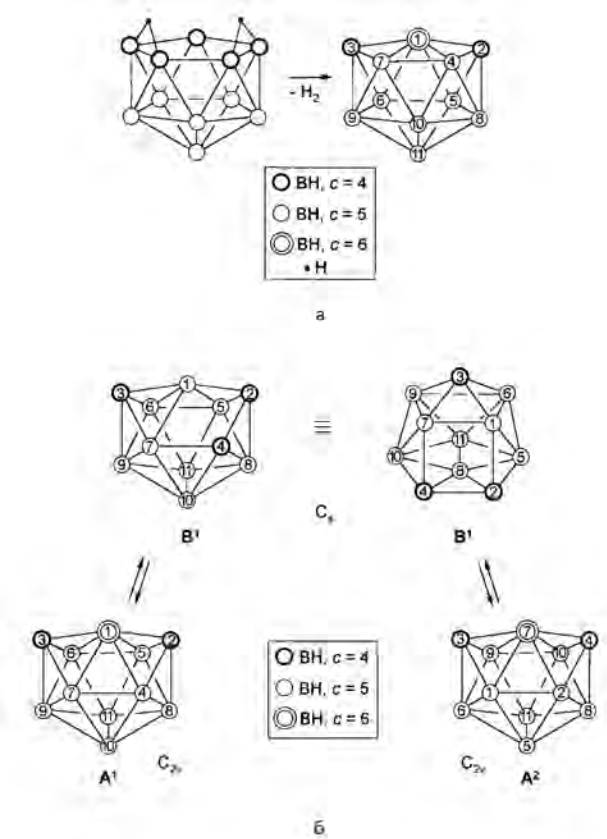


Рис. 3.11. (а) Образование *клозо*-$[B_{11}H_{11}]^{2-}$ *(C_{2v})* из *нидо*-$[B_{11}H_{13}]^{2-}$. *(б)* DSD-механизм скелетной перегруппировки в $[B_{11}H_{11}]^{2-}$.

Это, например, грани B(1)B(7)B(4) и B(1)B(5)B(6). Однако в этом случае величина δ(ABC) далека от 0, что делает возможным предположить наличие слабой трёхцентровой связи между соответствующими атомами бора. Если три соседних атома бора не образуют тригональную грань, как, например, атомы B(2), B(8) и B(10) в $B_{11}H_{11}^{2-}$, то речь идёт о самой малой величине δ(ABC) (< 0,02), близко к тому, что в полиэдре нет 3-центровой связи. Таким образом, несмотря на отсутствие критической точки (3, -1) между определёнными парами соседних атомов бора в полиэдре $B_{11}H_{11}^{2-}$, они всё равно взаимодействуют через открытые 3с связи. Гибкость каркасной системы в $B_{11}H_{11}^{2-}$, её мобильность, особенно атомов 6к-B(1) и 5к- B(4, 5, 6, 7), низкие, значения энергетических барьеров (~3-4 ккал/моль) [116, 65, 127]

способствуют системным перегруппировкам и изомеризации, в том числе DSD-перегруппировке [57]. Таким образом, анион $B_{11}H_{11}^{2-}$, имея формально 2n+2 связывающих каркасных электронов и традиционно рассматриваемый как *клозо*-полиэдр, имеет свои особенности, отличные от остальных членов ряда $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Расчёты в рамках подхода по Бейдеру показали также, что не все рёбра в борном каркасе $B_{11}H_{11}^{2-}$ ассоциируются со связью. Иными словами, структура $B_{11}H_{11}^{2-}$, строго говоря, не является в полном смысле дельтаэдром, т. е. не настоящий *клозо*-полиэдр, и поэтому было предложено название квази-*клозо*-полиэдр. Анализ топологических параметров показывает ослабление связанности вокруг атома 6к-В. Из результатов расчёта индексов трёхцентровой делокализации следует, что определённые пары соседних атомов бора взаимодействуют через открытые трёхцентровые связи, несмотря на отсутствие связевых путей между ними.

Согласно [43, 57] локализованные МО для $B_{11}H_{11}^{2-}$ (рис. 3.12) показывают, что имеется два центра с уникальным расположением связей: вершинный (фракционный центр) с четырьмя каркасными связями, которые включают две связи, содержащие B(2), и две связи, содержащие B(3), Эти два центра очень близки к вершине и характеризуются сильным взаимодействием.

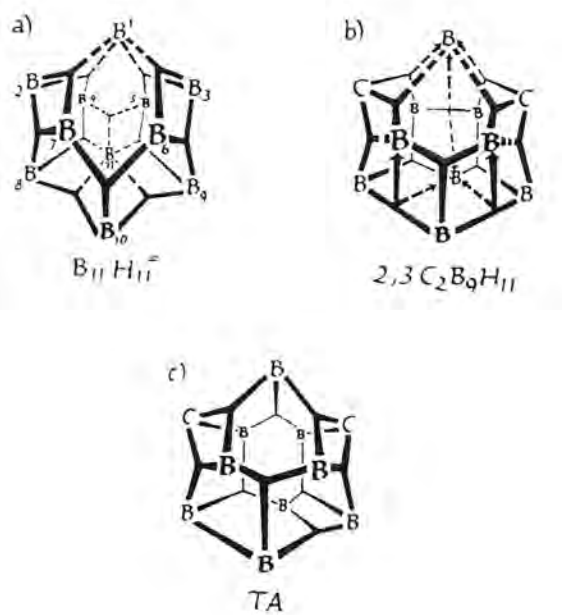


Рис. 3.12. ЛМО структуры для n = 11: (a) ЛМО для $[B_{11}H_{11}]^{2-}$; (b) ЛМО для 1,6 – $C_2B_9H_{11}$; (c) ТА структуры для $[B_{11}H_{11}]^{2-}$; (d) ТА структуры для 1,6 – $C_2B_9H_{11}$;

Атом бора B(11) имеет пять каркасных связей. Так как молекула имеет C_{2v} симметрию и ЛМО имеют только C_S симметрию, то имеется другой родственный по симметрии максимум. Связи в $B_{11}H_{11}^{2-}$ не соответствуют ТА-структуре или сумме ТА структур.

Среди теоретических подходов, предложенных для исследования молекулярной структуры, всегда существует баланс между простотой и на-

дёжностью. Если детальные электронные расчёты структур являются более точными и надёжными, то компьютерные – слишком трудны для интерпретации вследствие сложности моделей и полученной информации. Простые подходы, такие, как правило Хюккеля и правило Уэйда, где требования основаны на топологии и геометрическом окружении, дают более лёгкое понимание связанности в молекулярных системах, несмотря на отсутствие строгой количественной надёжности. Правило Уэйда (2n+2) в отличие от правила Хюккеля 4n+2, есть функция двух переменных – числа всех вершин полиэдра и числа отсутствующих вершин по отношению к их *клозо*-формам. Другой особенностью правила Уэйда является включение концепции изолобальности, что позволяет его использовать, казалось бы, в различных разделах химии, таких как бороводороды, кластеры переходных металлов и даже для кластеров типа Цинтля. Но даже на этом уровне достигается необходимая результативность путём сформулированных электроно-расчетных правил. Это в полной мере относится к исследованию полиэдрических бороводородных систем. Правила подсчёта электронов для ароматичности, сформулированные для циклических систем типа аннуленов и сферических систем, таких как полиэдрические бороводороды, несмотря на их индивидуальные различия, тесно связаны друг с другом. Это можно легко наблюдать при использовании правила «шести промежуточных электронов» (шести межатомных электронов) или «правила mno», предложенного Джеммисом, и др. [48]. Правило «шести межатомных электронов» разделяет концептуально полиэдры на кольца и шапки и обычно применимо к пирамидам и бипирамидам (рис. В.2.). Например, пентагональная бипирамида $B_7H_7^{2-}$ может быть разделена на экваториальное кольцо $B_5H_5^{2-}$ и две аксильные BH-шапки. Если два электрона отнести к каждой из пяти B-B связей в экваториальном кольце $B_7H_7^{2-}$, аналогично пяти C-C связям в циклопентадиенильном кольце $C_5H_5^-$, то не будет электронов для π-связывания в B_5H_5 -кольце. Однако каждая из аксильных групп в $B_7H_7^{2-}$ вносит в связывание кольцо-шапка по два электрона. Две шапки BH и заряд 2 - в $B_7H_7^{2-}$ объединяются, обеспечивая шесть электронов для связи кольца и шапки. Три связывающих МО делокализованного связывания всегда доступны при взаимодействии колец и шапок. Электроны на этих МО следует называть скорее «межатомными», а не π-электронами, так как структура по природе трёхмерная [48]. Конечно, такое деление структуры полиэдров – искусственный приём, который способствует пониманию связевой топологии. В теории Хюккеля для ароматических систем рассматриваются только π-электроны. Правила Джеммиса сходны с теорией графов для сопряжённых молекул, однако последняя позволяет анализировать топологию сопряжённых систем (граф-множество вершин, соединённых ребрами) [49]. При построении молекулярного графа учитывается только наличие (или отсутствие) химических связей, а другие свойства или параметры – длины связей, геометрия, симметрия не принимаются во внимание. Этот метод эффективен в теоретической химии бора, углерода и т. д. Два основных типа связывания в полиэдрах согласно mno называются: рёберная локализация и глобальная делокализация. Рёберно-локальный полиэдр имеет 2c2e-связи вдоль каждого ребра, если число орбиталей на каждый вершинный атом

сравнивается со степенью вершин. Глобально-делокализованный полиэдр имеет многоцентровую связь и включает все атомы в вершинах. Глобальная делокализация приводит к полностью ароматической системе (число внутренних АО не соответствует степени вершин). Отсюда простое правило: делокализация имеет место, если реализуется несовпадение между степенью вершины полиэдра с числом АО вершинного атома, которые определяют связи. Это правило рассматривается как 3D расширение правила Хюккеля (4n+2) π-электронов. Сущность ароматичности шести промежуточных (межатомных) электронов можно показать из качественной диаграммы МО (рис. 3.13), которая суммирует взаимодействия между циклическим основанием (типа бензольного кольца) и шапочным атомом.

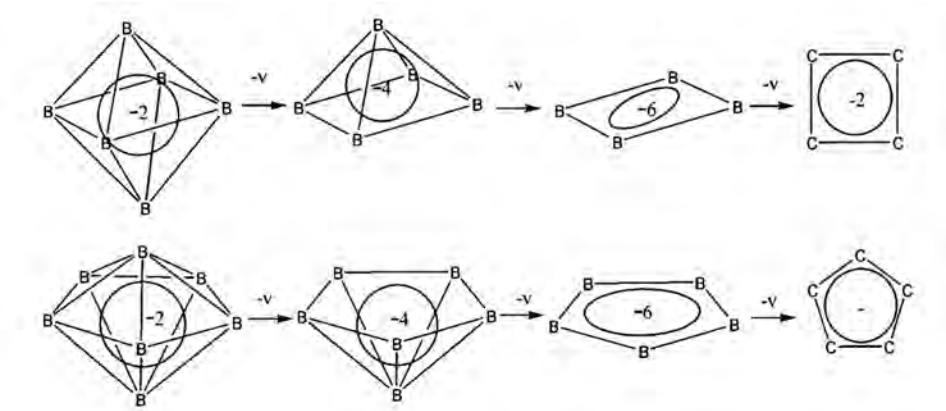


Рис. 3.13. Преобразование 3D-ароматических структур *клозо*-полиэдрических боранов в 2D-ароматические углеводороды путём последовательного отщепления вершин кластера.

Три МО симметрии C_{4v}, образуются взаимодействием кольцевых π-орбиталей с орбиталями шапочных фрагментов. Наиболее наглядным примером является МО аниона $B_6H_6^{2-}$. Оно даёт общее представление с несколькими его воспринимаемыми переменными. В соответствии с ним число электронных пар, требующихся для ароматической стабильности, может быть представлено в форме уравнения:

$$F(e) = n + m = o, \text{ где}$$

n – число вершин,
m – число индивидуальных каркасов (полиэдров),
o – число общих вершинных контактов (общих вершин).

Оно установлено в результате систематического изучения природы взаимодействий между отдельными ароматическими фрагментами полиэдрических бороводородов. В результате получена общая схема электронных подсчётов, из которой правило Уэйда (n+1) для полиэдрических бороводородов и правило Хюккеля (4n+2) для конденсированных ароматических углеводородов вытекают в качестве частных случаев.

На рис. 3.13 представлена схема перехода 3D ароматической системы в 2D ароматику на примере $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$ [48]. В основе перехода лежит концепция деления трёхмерной ароматической структуры на

двухмерные кольца и шапки, причём все атомы бора колец являются sp^2-гидридизованным – одна sp^2-гибридная орбиталь использует для B-H экзо-полиэдрической связи, а две оставшиеся sp^2-гибридные орбитали образуют σ-каркас кольца, эквивалентный σ-каркасу в аннуленах. Однако в отличие от σ-фрагмента в аннуленах негибридизованная p-AO каждого атома бора, перпендикулярная плоскости кольца, свободна. Три такие вакантные МО кольцевого фрагмента стабилизированы взаимодействием с орбиталями двух шапочных B-H групп, создавая полностью сферический фрагмент. Так как B-H имеет одну электронную пару, которая таким образом делокализована, общее число электронов равно 4, а для заполнения 3xMO требуется ещё вовлечённых два электрона, что приводит к анионам $B_nH_n^{2-}$.

Обобщённая функция для числа электронных пар в общем случае представляется в форме уравнения:

$$F(e) = n+p-q+1, \text{ где}$$

n – число вершин в полиэдрическом каркасе,
p – число отсутствующих вершин,
q – число «шапочных» (дополнительных) вершин.

Из этого вытекает, что число электронных пар, требуемых для *клозо*-систем равно (n+1), для *нидо*-систем (при отсутствии одной вершины в полиэдре с n вершинами) (n+2) и для *арахно*-систем (при отсутствии двух вершин в n-полиэдре (n+3). *Клозо*-системы существуют в форме заряженных частиц с высокой стабильностью. Другие полиэдрические структуры *(индо-*, *арахно-* и т. п.) имеют мостиковые атомы водорода на поверхностях открытых граней, каждый из которых будет донировать свои электроны для кластерного связывания, и такие структуры более реакционноспособные. Так, анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеет (n+1) электронных пар (p=0, q=0, m=1).

Применение правил подсчёта электронов ведёт к систематическому расширению знаний целого ряда интересных молекулярных структур путём объединения теоретических и экспериментальных данных. Их самый важный аспект – уменьшение сложности проблем строения большого числа экспериментальных наблюдений путём применения абстрактных обобщений. Эти правила становятся полезными только тогда, когда получены соответствующие подтверждающие данные. Даже исключения из этих данных в большинстве своём ведут к дальнейшим исследованиям и развитию понимания.

Правило Джеммиса значительно упрощает правило Уэйда (n+1) вместе со всеми следствиями, а также правило Хюккеля, упрощает общий взгляд на эти два подхода к различным типам делокализованных систем и делает также возможным электронный подсчёт различных разветвлений полиэдрических систем без дополнительных принципов. Этот метод включает подразделение 3D полиэдров на 2D кольца и шапки.

Концептуальная связь между ароматичностью бензолоподобных углеводородов и полиэдрическими бороводородами на базе правила Хюккеля (4n+2) была реализована давно [101, 89, 155, 156], но в строго математической и элегантной форме представлена в работах Джеммиса и Шлейера [50] при использовании идей Хоффманна и Липскома [72] о подразделе-

нии трёхмерных полиэдрических структур на фрагменты «кольцо-шапка». При этом концепция шести электронов не зависит от числа колец и шапок в борановом каркасе. Подобные модели могут наблюдаться даже при изменении числа атомов бора в кольце, но только в пределах 4-х и 5-ти членных колец, когда они эффектно согласовываются с шапочными группами.

Этот подход успешно объясняет происхождение ароматичности в полиэдрических боводородных и карборановых структурах, если они могут быть удобно разделены на кольца и шапки, как в случае высокосимметричных $B_nH_{n-1}^{2-}$, $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n$ (n=5-12) и в их открытых двойниках. Подход также объясняет относительные стабильности боранов и карборанов с точки зрения совместимости орбиталей кольца и шапки [48, 159-161]. Электроны на этих связывающих МО следует называть скорее «межатомными электронами», а не π-электронами, так как структура по природе трёхмерная [159-161]. Это правило «шести межатомных электронов» можно связать с правилом Уэйда для бипирамиды путём удаления электронов, соответствующих кольцевым σ-связям, так что шесть межатомных электронов остаются в структурах. Деление структуры полиэдрических молекул на кольца и шапки – искусственный приём, который обеспечивает понимание связевой топологии богатых электронами *нидо*-пирамидальных бороводородов, имеющих 2n+4 каркасных электронов. В теории Хюккеля для ароматических систем рассматриваются только π-электроны. Примером могут служить анионы $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), а также изоэлектронные карбораны. Эта связь развита также в работах [157] в форме метода электронной аналогии в замкнутом пространстве [ECSA], сущность которого заключается в трансформации двухмерной ароматической углеводородной модели в трёхмерную ароматическую бороводородную систему. Основные этапы метода: выбор углеводорода, определение его замкнутого объёма и числа заключённых в его углеродном кольце электронов, трансформация каждого атома углерода в атом бора и один электрон, трансформация избыточных электронов в атомы бора и образование новой борогидридной системы методом релаксации. В процессе всего процесса число валентных электронов в соответствующем замкнутом пространстве остаётся строго постоянным. Следует отметить, что в работах Джеммиса и др. этот принцип также сохранился [48, 175]. Метод ECSA оказался практичным особенно для небольших углеводородных/бороводородных систем типа $C_5H_5^-/B_6H_6^{2-}$, $C_6H_6/B_7H_7^{2-}$, $C_7H_7^+/B_8H_8^{2-}$, $C_8H_8^{2+}/B_9H_9^{2-}$, $C_8H_4^{2-}/B_{10}H_{10}^{2-}$, $C_9H_9^-/B_{11}H_{11}^{2-}$, $C_{10}H_{10}/B_{12}H_{12}^{2-}$.

На рис. 3.14 и 3.15 приведён процесс трансформации методом ECSA $B_{12}H_{12}^{2-}$ в $C_{10}H_{10}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ в $B_8H_8^{2-}$. Таким же методом можно показать электронную аналогию между C_2H_4 и B_2H_6, C_2H_6 и $B_2H_7^-$, C_4H_{10} и B_5H_{11}, C_4H_8 и B_5H_9 [157].

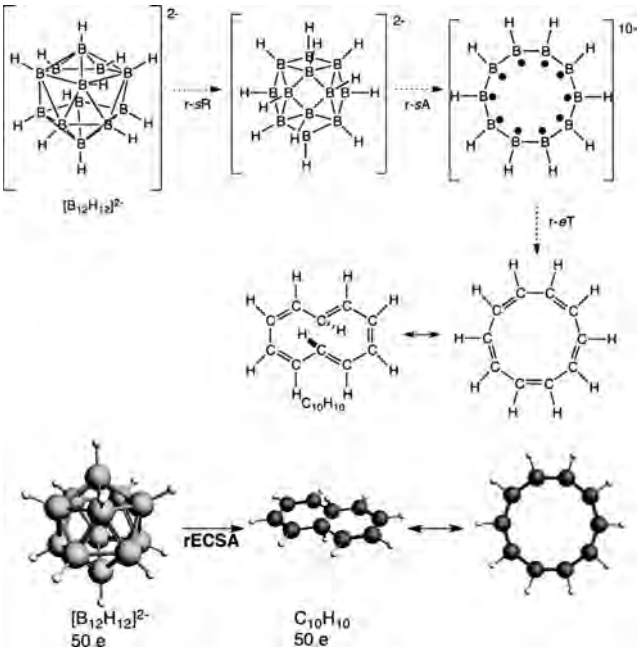


Рис. 3.14. Аналогии в электронных структурах $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $C_{10}H_{10}$

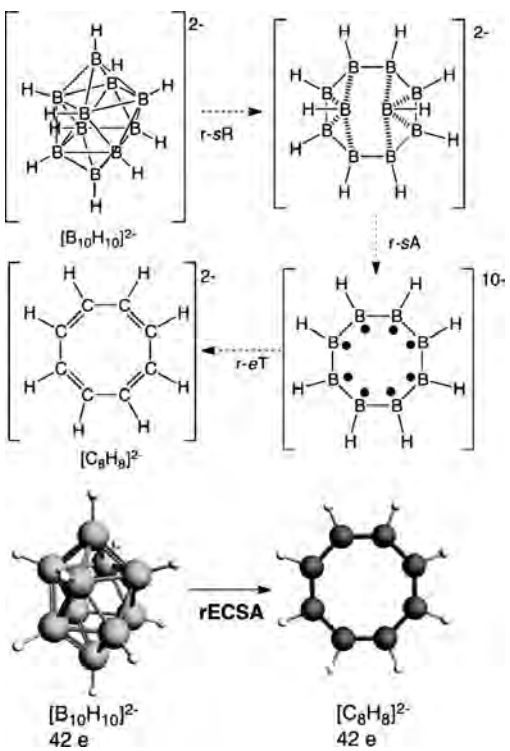


Рис. 3.15. «Эквивалентность» аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и C_8H_8

Таким образом, в Хюккель-серии (4n+2) каждому представителю органических соединений соответствует бороводородный аналог. Сопряжённые органические соединения сильно ограничены кольцевой планарностью и выполнением правила Хюккеля (4n+2)πe, что означает, что только те соединения, в которых (4n+2) равно «магическим числам» 2, 6, 10, 14 и т. д., удовлетворяют условиям путём обеспечения замкнутой электронной конфигурации. Эти «магические числа» делятся на 4. В серии $B_nH_n^{2-}$ различие также в 4. Четыре электрона – это число валентных электронов, вносимых каждой новой BH группой. Более того, каждая дополнительная BH группа вносит четыре валентных АО в кластере, три из них от атома бора и одна от атома водорода, в то время как четвёртая АО бора предназначена для размещения двух дополнительных электронов, обеспечивающих заряд частицы. Следовательно, четыре АО образуют две связывающие МО, которые заполняются двумя парами электронов, всегда образующими замкнутую конфигурацию.

Термин «сверхароматичность» для полиэдрических бороводородных структур был впервые применён Липскомом для объяснения строения и свойств аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ [20, 38, 56, 156], а концепция трёхмерной (пространственной) ароматичности для полиэдрических бороводородных структур была впервые предложена Аихарой [57] на основе граф-теоретических исследований и в дальнейшем им активно развивалась [58, 59]. Им же был предложен термин «пространственная ароматичность». Для того, чтобы применить теорию графов к ароматичности полиэдрических боранов, теория МО хюккелевского типа нуждается в оценке основного состояния характеристик связывания. Среди МО теорий, основанных на формализме трёхцентровых связей, наиболее удобной для этих целей является подход в [61], использующий локализованные 3c2e BBB связывающие орбитали в качестве основных функций в описании МО хюккелевского типа для связывания в полиэдрических бороводородах. Когда три атома бора дельтаэдрически связаны друг с другом, то локализуются трёхцентровые BBB связывающие орбитали, часто стабилизированные относительно энергий нулевого порядка атомных орбиталей валентной оболочки, которая является линейной комбинацией [20]. Такие же локализованные орбитали можно представить в каждом дельтаэдре анионов $B_nH_n^{2-}$. Полагается, что соседние локализованные орбитали того же самого $B_nH_n^{2-}$ взаимодействуют друг с другом, аналогично p_π-АО атомов углерода в ненасыщенных углеводородах. Этот подход ведёт к энергетической схеме делокализованных МО в $B_nH_n^{2-}$.

Каждая МО в $B_nH_n^{2-}$ может быть выражена как линейная комбинация трёхцентровых BBB связывающих орбиталей. Этот трёхцентровый связывающий формализм действительно ведёт к тем же самым моделям МО энергетических уровней, что даёт метод LCAO [61]. На этой основе МО расчёты выполняются совершенно аналогично методу Хюккеля при расчётах сопряжённых углеводородов.

В отличие от Липскома [20, 56, 68, 69, 61], Аихара предположил наличие в локализованных BBB связывающих орбиталей в каждом дельтаэдре [57]. Принимается, что соседние дельтаэдры с общим ребром взаимодействуют друг с другом. Решение в этом случае детерминанта Хюккеля даёт энергию в значениях α и β, которые сравниваются с данными для ациклических

углеводородов, как в случае полициклических углеводородов, где энергия стабилизации, обусловленная ароматичностью, выражается в обычных значениях (β) [155]. Эти расчёты показывают более высокую ароматическую стабилизацию для анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ в полном соответствии с экспериментальными наблюдениями. Логарифмическая величина нового введённого индекса «валентного структурного индекса» коррелируется с ароматичностью аналогично валентному расчёту структуры Кекуле в полициклических бензоидных углеводородах.

Ароматические системы могут быть классифицированы по узловым свойствам орбиталей, участвующих в делокализации. Полиэдрические бороводороды – ароматические системы, построенные из неузловых sp-гибридизованных орбиталей, тогда как плоские углеводороды являются примером ароматических систем с одноузловыми p-орбиталями. Эта часть химической связывающей топологии описывается графом G_c, имеющим 2n вершин, которые соответствуют парным орбиталям и n изолированных компонент K_2. Компонента K_2 имеет только два соединения в вершине. Размерность этих связываний двух орбиталей меньше, чем размерность глобальной делокализованной системы. Например, в случае бензола 2n парных орбиталей ведут к σ-связывающей сетке, которая образуется вдоль периметра полигона. Связывающие ("n") и разрыхляющие (“n”) орбитали соответствуют σ-связывающим и σ-разрыхляющим орбиталям, соответственно. В случае трёхмерной полиэдрической системы перекрывание 2n пар создаёт связывание 2n пар внутренних орбиталей по двумерной поверхности полиэдра. Равное число связывающих и разрыхляющих орбиталей образуют глобальное перекрывание n-орбиталей. Графом G_c описывается связывающая топология n-внутренних одноузловых орбиталей в плоских ароматических углеводородах или неузловых sp-гибридах в трёхмерных бороводородах. Для бензола граф G_c есть C_6-циклический граф (один гексагон), который имеет три положительных (+2, +1, +1) и три отрицательных (-2, -1, -1) собственных значения –(3-n) π-связывающих и $(3\text{-}n)^x$-разрыхляющих орбиталей (рис. 3.16) [51].

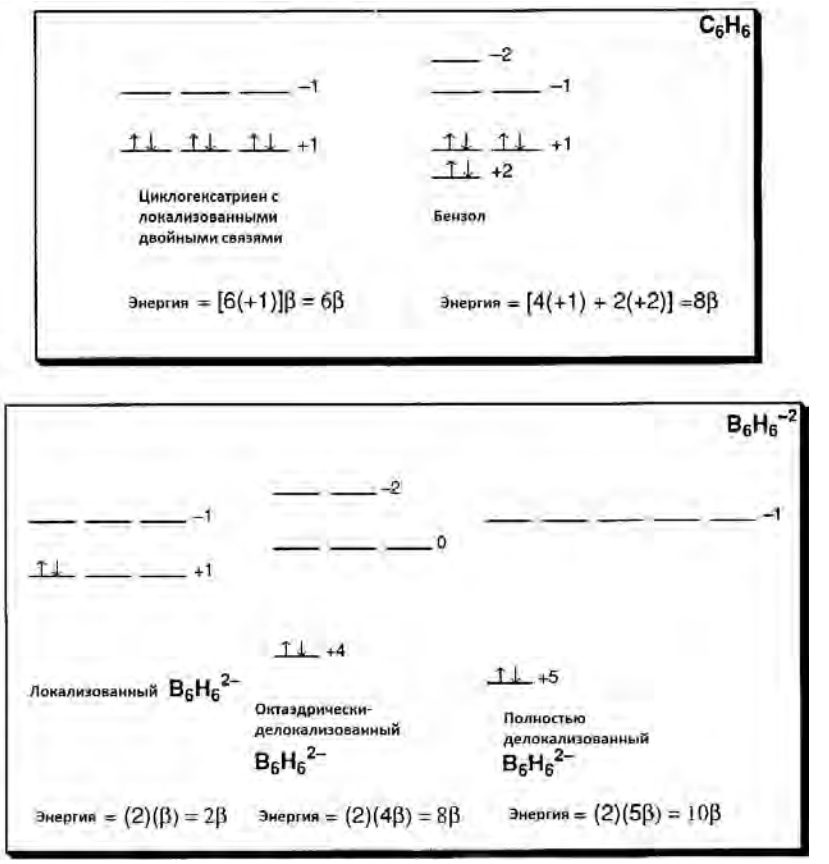


Рис. 3.16. Электронная конфигурация бензола относительно гипотетически локализованного циклогексатриена (сверху). Ароматическая стабилизация $[B_6H_6]^{2-}$ с полным и октаэдрическим типом делокализации (внизу)

В случае трёхмерной полиэдрической системы перекрывание 2n пар создаёт связывание 2n пар внутренних орбиталей по двумерной поверхности полиэдра. Равное число связывающих и разрыхляющих орбиталей образуют глобальное перекрывание n-орбиталей. Спектр циклического графа C_n имеет чётное число положительных собственных значений, образующих семейство (4n+2) π-электронов для планарного углеводорода. Углеродный каркас бензола имеет 9 $МО_{св.}$ (6σ и 3π), которые заняты 18 электронами (одна CH-группа вносит в каркас три электрона). Каркасные электроны участвуют в σ-связывании, а шесть электронов – в π-связывании. В делокализованном бензоле (C_6-граф) три $МО_{св.}$ дают энергию 8β, что соответствует резонансной стабилизации 8β - 6β = 2β. Очевидно, аналогичное описание пригодно и для 3-мерных ароматических полиэдрических бороводородных структур, но только при использовании глобальных графов, приводящих к полному расчёту $МО_{св.}$ и $МО_{раз.}$

Сравнительная интерпретация химического связывания в полиэдрических бороводородах, карборанах и металлических кластерах и, с другой

стороны, в планарных ароматических системах дана Кингом с соавторами [51-53], который полагал, что анализ топологии связывания в трёхмерных полиэдрах, состоящих из дельтаэдрических граней, с позицией теории графов будет более понятен, если провести сравнение с топологией связывания в бензоле (как примере двумерной многоугольной системы) [57].

Следует отметить, что топология, основы которой были заложены Эйлером и Лейбницем, это раздел математики, изучающий свойства фигур (или пространств), которые сохраняются при непрерывных деформациях, например, связность, ориентируемость, компактность. В отличие от геометрии, в топологии не рассматриваются метрические свойства объектов. В последние десятилетия в теоретической химии широкое распространение получили представления топологии и теории графов [50, 52, 53, 147-149]. Они весьма полезны при поиске количественных соотношений «структура – свойство» и «структура – активность». Графы прежде всего служат средством изображения молекулы, причём вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. Обычно при таком представлении, например, в полиэдрических бороводородных структурах или полициклических углеводородах рассматривают только каркасные атомы бора и углерода и не учитывают атомы водорода или другие экзакаркасные атомы или группы. Для характеристики графа применяются инварианты графа – топологические индексы (ТИ). В настоящее время предложено много ТИ [50, 51, 144], например:

- число путей длины один
  $pi=Xcc_0=m=n-1$
- число путей длины два
  $$R=X_{cc_1}=(1/2)\Sigma i(i-1)k_1=k_2+3k_3+6k_4$$
  $i=1$
- число троек смежных рёбер (с общей вершиной)
  $$R=X_{ccc_1}=(1/2)\Sigma i(i-1)(i-2)k_1=k_3+4k_4$$
  $i=1$
- число Винера (W), определяемое как полусумма элементов матрицы расстояний рассматриваемого графа
  $$W=(1/2)\Sigma d_{\sigma p}=p_1+2p_2+3p_3$$
  $\sigma,p=1$

Методология изучения связи «структура – свойство» через ТИ в теоретико-графовом подходе включает в себе ряд этапов. Свойство изображается как p. Выбор ТИ нередко носит случайный характер. С математической точки зрения граф – множество точек (непустое и обычно конечное) с соединяющими некоторые из них линиями. Точки наиболее часто называют вершинами, а соединяющие их линии – рёбрами. Таким образом, граф G(X,V) – это совокупность двух множеств: непустого множества X (множество вершин) и множества V рёбер; число вершин – p, а рёбер – q. Граф, в котором любые две вершины смежены, называется полным и обозначается в виде K.

Следует отметить, что в большинстве случаев исследование молекул в расчётных методах рассматривается как единое целое, так как целый ряд важных характеристик, таких как заряд, энергия, дипольный момент и т. п., не может быть определён для её отдельных частей. Поэтому важными являются схемы, которые позволяют разложить свойства молекулы на вклады отдельных фрагментов. Одним из таких подходов является теория Ричарда Бэйдера «атомы в молекулах» (AIM) [125, 130, 162], подробнее разобранная выше. По существу, теория Бэйдера даёт возможность распространения топологического анализа на электронные плотности, получаемые рентгеновским дифракционным методом, а знание электронной плотности выражает сущность и обеспечивает понимание химических концепций и моделей. Топология связей в полиэдрических системах анализируется более просто, если в первом приближении рассматривать только бороводороды и карбораны с атомами бора и углерода в вершинах. Такой подход позволяет использовать полные графы K_n для 3-мерных дельтаэдрических систем и циклические графы C_n для делокализованных двумерных многогранных систем типа бензола, чтобы объяснить взаимодействие и характер связывания между внутренними АО вершинных атомов. Такой анализ обеспечивает также теоретический фундамент для изучения стабильности замкнутых дельтаэдрических систем с n вершинами и (2n+2) каркасными электронами, а также может быть применён как к богатым электронами *нидо*-системам с одной свободной вершиной и (2n+4) каркасными электронами, так и к менее делокальзованным системам с большим числом отсутствующих вершинных атомов и с большим количеством электронов. В обоих случаях – в полиэдрических бороводородах и карборанах (а также многогранниках C_nH_n) с n вершинами – четыре валентные АО каждого вершинного атома подразделяются на одну внешнюю АО, две одинаковые внутренние АО и одну изолированную внутреннюю АО. Внешняя АО используется для σ-связи с внешним атомом или группой атомов. Непарное перекрывание (2n) внутренних АО обеспечивает образование полиэдрического каркаса из всех вершинных атомов и ведёт к расщеплению 2n орбиталей на n связывающих и n разрыхляющих МО. Таким образом, в результате попарного взаимодействия между одинаковыми внутренними 2n орбиталями (называемыми тангенциальными орбиталями) при поверхностном связывании полиэдра появляются n связывающих и n разрыхляющих орбиталей. Такое попарное взаимодействие одинаковых внутренних 2n орбиталей возможно, если полиэдр описывается по крайней мере одним циклическим гамильтонианом. Циклический гамильтониан графа определяется как цикл (т. е. связанный субграф со всеми вершинами степени 2), включающей все вершины графа [45, 50]. Все дельтаэдры в полиэдрических бороводородах и карборанах содержат более одного циклического гамильтониана, необходимого для этого типа поверхностного связывания. Изолированные внутренние орбитали для каркасного связывания полиэдра будут давать только одну связывающую орбиталь на весь каркас. Таким образом, для связывания каркаса в полиэдрах имеется (n+1) МО (n от тангенциальных и одна изолированная внутренняя). Для их заполнения необходимо (2n+2) электронов, чтобы была устойчивая структура. Сравнение связевой топологии в замкнутых многогранных системах, таких как моноциклические C_nH_n, полиэдрических $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) и карбо-

ранах ($5 \le n \le 12$), показывает в первом приближении близкую аналогию (рис. 3.18). Системы этих типов обладают необычайно высокой химической устойчивостью и низкой реакционной способностью, когда все связывающие МО заполнены электронными парами и нет электронов на разрыхляющих МО. В случае высокосимметричных полиэдров, например, $B_6H_6^{2-}$ ароматическая стабилизация рассматривается независимо от использования полного графа K_6 или дельтаэдрического графа D_6 (рис. 3.19).

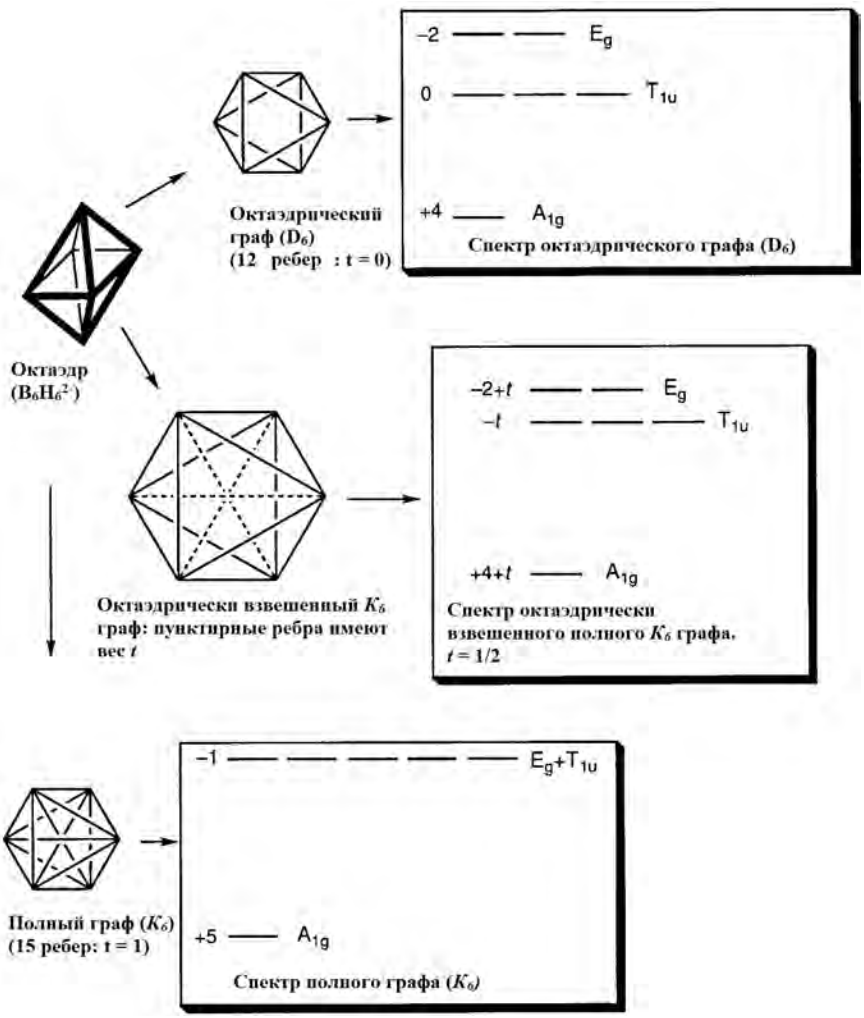


Рис. 3.17. Различие между заполненой *(K_6)* и дельтаэдрической *(D_6)* топологией в октаэдрическом анионе $[B_6H_6]^{2-}$.

В целом дельтаэдрические графы для $B_nH_n^{2-}$ с n>6 все имеют собственные значения, либо четыре нулевые, либо положительные в их спектрах (рис. 3.20) [51].

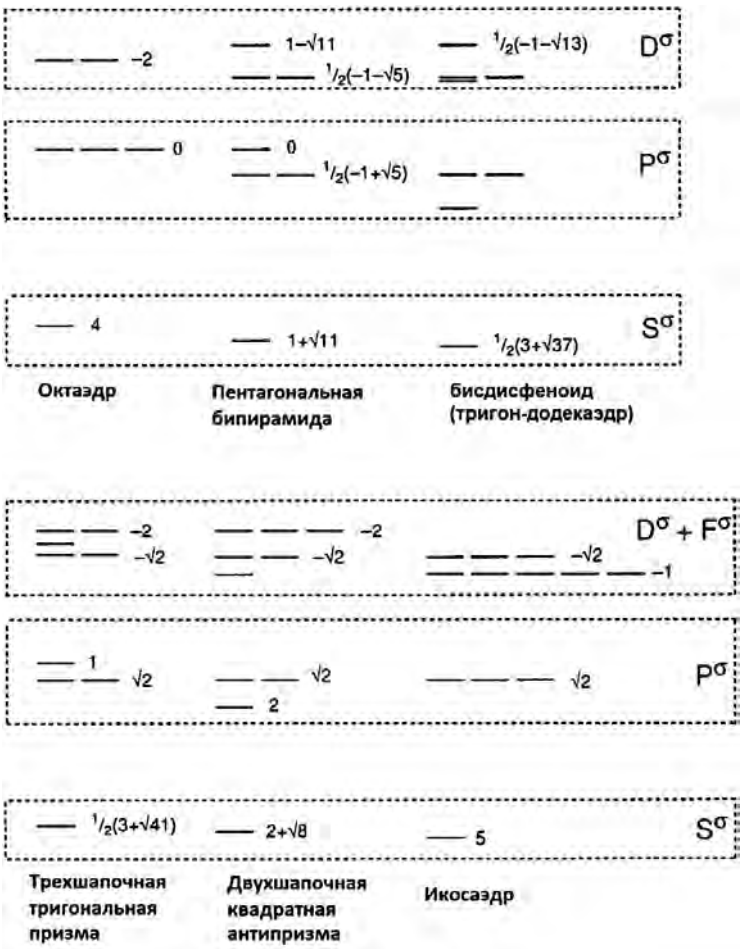


Рис. 3.18. Собственные значение дельтаэдров боранов с 6, 7, 8, 9, 10 и 12 вершинами.

Существенное различие между алгебраическим граф-теоретическим анализом топологии связывания в многогранных и полиэдрических системах заключается в типе графов, применяемых для представления взаимодействия между уникальными внутренними орбиталями вершинных атомов: графы-циклические C_n для многогранных систем и полные K_n для полиэдрических систем. Это небольшое, казалось бы, различие приводит к большому разнообразию зависимости между числом вершин и числом связывающих орбиталей. В теории графов регулярный граф определяется как граф, в котором все вершины эквивалентны, т. е. имеют одинаковую степень. Циклические графы C_n в многогранниках C_nH_n и полные графы K_n в полиэдрических $B_nH_n^{2-}$ и карборанах, представляют собой только общие типы регулярных графов, которые включают все вершины.

Это предполагает, что нет другой топологии связывания изолированных внутренних орбиталей, которая могла бы привести к глобальной делокализованной системе третьего типа, отличной от системы моногоугольников C_nH_n и от полиэрических бороводородных систем. Так, бензол можно рас-

сматривать как двумерную ароматическую, а полиэдрические бороводороды и карбораны – как 3-мерные ароматические соединения. Это полностью согласуется с их свойствами. Впервые на анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ был продемонстрирован метод расчёта химического связывания, основанный на теории графов, в котором представлен граф G, где вершины, соответствующие атомам или орбиталям, участвующим в химическом связывании, а углы соответствуют связывающим отношениям [50, 51, 57-59, 66, 144]. Нужно сказать, что собственные значения решения матрицы графа близки к энергетическим уровням, определенным из теории Хюккеля, в которой используется вековое уравнение $|H-ES|=0$, где энергетическая матрица H и матрица S могут быть разрешены в матрицу идентичности I и матрицу смежности A (уравнение теории графов) $|AxI|=O$ следующим образом $H=\alpha I+\beta A$ и $S=I+-SA$. Энергетические уровни МО Хюккеля соответствуют собственным значениям матрицы A, а α и β – хюккелевский кулоновский и резонансный интеграл, соответственно, s – матрица перекрывания. Подставляя значения H и S в вековое уравнение получим $A-\lambda I=0$, где λ соответствует собственным значениям энергии

$$E=\frac{a+\lambda\beta}{1+\lambda s}$$ [51-53].

Этот анализ показывает, что решение уравнения для собственных значений λ матрицы A, представляющей топологию системы в молекуле, будет приводить к хюккелевским энергетическим уровням для частицы. В случае бензола внешняя и две одинаковых орбиталей многоугольной системы являются sp^2-гибридизованными, тогда как изолированная внутренняя орбиталь имеет p-тип. Таким образом, 12 одинаковых внутренних орбиталей взаимодействуют попарно и образуют 6 связывающих и 6 разрыхляющих МО для шести связей C-C графа G [44, 51]. Шесть изолированных внутренних p-орбиталей при взаимодействии дают собственный спектр планарного гексагона C_6, составляя три π-связывающих и три π-разрыхляющих орбитали. Аналогичный подход применим к полиэдрическим боранам и карборанам. Основной вопрос в применении графа G для икосаэдрического аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ – это природа каркасного связывающего графа G. Есть два ограничения для G_c – полный граф K_{12} и дельтаэдрический граф D_{12}, а соответствующие каркасные связывающие топологии могут быть названы полными и дельтаэдрическими топологиями, соответственно. В полном графе K_{12} каждая из 12 вершин имеет ребро, направленное к каждой другой вершине, что приводит к общему числу рёбер (12)/(11)/2=66 (для $B_nH_n^{2-}$ n(n-1)/2 рёбер [146]. Спектр полного графа K_{12} имеет только одно позитивное собственное значение (n-1), а именно +11; остальные 11 собственных значений все негативные, а именно – 1. Сумма n связывающих орбиталей, возникших от поверхностного связывания двойных внутренних орбиталей, и одной орбитали, возникшей от n-центрального связывания от уникальной внутренней орбитали даёт n+1 связывающих орбиталей для любого замкнутого полиэдрического кластера. Их полное заполнение электронами даёт 2n+2 электронов. Икосаэдрический бороводородный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеет 26 каркасных электронов, а именно:

12 B-H вершин вносят в борный каркас 12x2

2 электрона каждый заряд – 2

Общее число каркасных электронов – 26

Заметим, что поверхностное связывание использует эти электроны, оставляя только два электрона для каркасного связывания, соответствующего одной каркасной связывающей молекулярной орбитали и одному положительному собственному значению для G_c. На рис. 3.17 представлено различие между полной (K_6) и дельтаэдрической (D_6) связевыми топологиями для октаэдрического $B_6H_6^{2-}$.Такая модель с топологий полного каркасного связывания есть основа для модели, полученной из теории графов для топологии химического связывания в дельтаэдрических боранах и металлических кластерах [64, 145, 147, 148]. Первоначальный граф-теоретический анализ [164] расчётов (Хофманн-Липском ЛКАО-МО, расширенный Хюккель [72]) икосаэдрического $B_{12}H_{12}^{2-}$ показал, что 4 каркасных орбитали будут связывающими орбиталями, за исключением смешанных каркас-поверхностных орбиталей, которые повышают энергии трёх из этих четырех каркасных орбиталей до антисвязывающих уровней, оставляя только основную каркасную орбиталь в качестве каркасной связывающей орбитали. Эти идеи относительно каркасного связывания в $B_{12}H_{12}^{2-}$ и других борановых анионах могут быть связаны с теорией тензора поверхностной гармоники, развитой Стоуном и др. [150, 151] и тщательно разработанной Джонсоном и Мингосом [152]. В рамках теоремы Пойа [54] удаётся рассмотреть степень делокализации электронов в кластере с треугольными гранями в общей поверхности полиэдра. Используется выражение (например, для шестигранника):

$Z(B_6) = 1/g\Sigma a_1^{j1} a_2^{j2} \ldots a_n^{jn}$, где g – порядок группы, т. е. число элементов в ней.

Существует взаимосвязь между операциями группы симметрии топологического графа шестиугольника (перестановка его вершин и циклический тип каждой перестановки затабулированы). Для группы симметрии графа правильного шестиугольника g=12. Тогда

$Z(B_6) = 1/12\ (a_1^6 + 2a_6^1 + 2a_3^2 + 3a_2^1a_2^2 + 4a_2^3)$

Согласно теореме Пойа необходимо сделать замену $a_n^{jn} \rightarrow (1 + x^n)^{jn}$

В результате получаем

$(B_6) = 1+x + 3x^2 + 3x^3 + 3x^4 + x^5 + x^6$

Показатель степени при x равен числу одновалентных групп, связанных с параметром проекции B_6, а соответствующий коэффициент указывает число изомеров. Например, должны существовать три двузамещённых изомера по периметру B_6. Нетрудно определить и общее число изомеров. Внедрение топологических идей кластерных молекул много шире применения теоремы Эйлера для тех же разделов теоретической химии. На основе квантовохимических расчётов были сформулированы полуколичественные критерии, позволяющие проанализировать последовательность расположения энергетических уровней в полиэдрических системах и кластерах, связывающих и разрыхляющих МО, вакантных МО кластера, и установить общее число МО. Эта схема носит имя её автора Лауэра [11]. Общее число МО равно (6n+y), где y принимает значения от 3 до 13 в зависимости от

геометрии полиэдра или кластера. Схема Лауэра воспроизводит магические числа атомов многих полиэдров, но она не универсальна даже при её дополнении расчётами расширенного метода Хюккеля. Если внутренняя полость кластера велика или в полиэдрический кластер введён пост- переходный элемент, правило (2n+2) не удовлетворяется. Применение эмпирических правил часто входит в противоречие с качественными схемами и не соответствует магическим числам карборановых аналогов. При избытке каркасных электронов по сравнению с правилом (2n+2) наблюдается раскрытие полиэдра и образование *нидо*- и *арахно*-структур, для которых справедливы правила (2n+4) и (2n+6). Борные каркасы формулируются (n+2) и (n+3) связывающими МО. Их строение можно рассматривать как структуры $B_nH_n^{2-}$ (*клозо*), с одной (*нидо*) или двумя (*арахно*) отсутствующими вершинными атомами. С другой стороны, при недостатке каркасных электронов по сравнению с правилом (2n+2) возникает необычные замкнутые (*клозо*) структуры, в которых одна или несколько дельтаэдрических граней центрируются дополнительными вершинами («шапками»). Такие системы, содержащие 4-центровые связи, принято называть «сверхэлектрондефицитными», например, в $B_6H_7^-$. Этим они отличаются от нормальных электрондефицитных полиэдров, содержащих 3c2e связи. Рассмотренные положения применимы для кластерных полиэдрических структур, содержащих наряду с атомами бора атомы углерода (карбораны), атомы различных металлов – металлобораны (или металлокарбораны). Главное при этом сохранение структуры полиэдра. Число поставляемых в каркас электронов зависит от внедренного фрагмента. Для таких соединений используется принцип изолобальной аналогии, то есть в кластерах (полиэдрах) изолобальные группы (группы, имеющие одинаковое число граничных орбиталей со сходными свойствами симметрии и пространственным строением и одинаковым числом электронов, занимающих эти граничные орбитали). Эти свойства обеспечивают группам взаимозаменяемость при конструировании соединений, принцип был предложен Р. Хоффманом в 1976 году [39, 51] и позволяет связать структурные принципы неорганических, металлоорганических и органических соединений (в принципе координационных соединений). Таким образом, их граничные орбитали имеют подобную симметрию, примерно одинаковую энергию, одинаковое число электронов и равночисленны. Важность принципа изолобальной аналогии заключается ещё в том, что он позволяет предсказывать синтез новых соединений.

Полиэдрические бороводородные σ-системы имеют пространственноароматический характер прежде всего вследствие делокализации электронов по всему борному каркасу. Дельтаэдрические *клозо*-бораты $B_nH_n^{2-}$ наряду с изоэлектронными моно- и дикарборанами $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n^-$ являются классическими примерами глобальной делокализации систем, проявляющих трёхмерную (пространственную) ароматичность [123]. Кратность двуцентровых B-B связей в электрондефицитных молекулах часто меньше единицы. Это отличает связи B-B от связей C-C [55]. Если для углерода характерно образование кратных связей (двойных, тройных) гомоатомных связей, то в случае бора дело обстоит иначе. В электрондефицитных молекулярных системах формально B-B связь меньше простой σ связи. Де-

локализация есть сердце ароматичности. Кроме структурных и энергетических аспектов ароматичности делокализация отражается на магнитных свойствах соединений. Обычно принято считать, что электронная (связевая) делокализация есть характерное свойство π-сопряжённых систем, которые наиболее отчётливо проявляются в ароматических органических соединениях, когда, строго говоря, все электроны в молекуле, включая внутренние, делокализованы. Вместе с тем, электронная делокализация не является присущей только π-сопряжённым системам. С другой стороны, чрезвычайно полезно рассматривать связывание (отдельные электронные пары и внутренние каркасные электроны) существенно локализованным, что подчёркивает концепцию «связевой локализации». Это отражает тот факт, что многие молекулярные свойства, такие как дипольные моменты, диамагнитная восприимчивость и теплоты образования, могут быть рассчитаны методом аддитивных схем. Это означает по сути, что связевые свойства переносимы от одной молекулы к другой. Однако этот факт не даёт основы для придания этим терминам физического смысла. Отталкиваясь от определения «электронная (связевая) делокализация», легко сформулировать концепцию электронной (связевой) делокализации. Этот тип делокализации наблюдается, когда коллективные свойства молекул не могут быть как сумма индивидуальных вкладов, т. е. когда не работает принцип аддитивности. Электронная делокализация не всегда коррелируется с концепцией «сопряжения». Первоначально термин сопряжение использовался в топологическом смысле, указывая, что каждая пара двойных (или другой кратности) связей в сопряжённой системе отделена, по крайней мере, одной простой связью. В настоящее время термин сопряжение обозначает просто взаимодействие между простыми (σ-сопряжение) или между кратными связями (π-сопряжение) [55]. Если эффекты сопряжения постоянные, то они не влияют на характер «электронной (связевой) делокализации», так как путём выбора соответствующих инкрементов можно достигнуть, оставаясь в пределах рамок аддитивной схемы, высокой степени точности в вычислениях коллективных свойств. Очевидно связевое (электронное) сопряжение является намного более общим понятием, чем электронная (связевая) делокализация. Сопряжение не всегда приводит к электронной делокализации. Таким образом, ароматичность (антиароматичность) [60, 67, 95, 101, 109, 111, 123, 124] в первую очередь будет выражаться в эффектах электронной (связевой) делокализации и неаддитивности коллективных, преимущественно энергетических свойств. Наиболее стабильная, замкнутая, полиэдрическая бороводородная структура (*клозо*-система) существует при полном заполнении электронными парами всех (n+1) связывающих МО. Поэтому наиболее стабильными должны быть только системы $B_nH_n^{2-}$ [32]. Как уже отмечалось, различие между ароматическими полиэдрическими (типа $B_nH_n^{2-}$) и ароматическими планарными (типа бензола) системами заключается в том, что пространственные полиэдры характеризуются (полными) графами, в которых каждый атом считается связанным со всеми остальными, тогда как планарным системам соответствуют циклические графы, в которых каждый атом связан лишь с двумя соседями. Этим топологическим различием обусловлены разная форма и образование определённого числа связывающих и раз-

рыхляющих МО. Айхара [57] теоретически оценил резонансную энергию в ряду $B_nH_n^{2-}$ ($4 \le n \le 12$). Как видно из таблицы 13, структура $B_{12}H_{12}^{2-}$ обладает самой высокой энергией резонанса и, следовательно, самой высокой трёхмерной (пространственной) ароматичностью. Результаты теоретического анализа легко могут быть распространены на различные полиэдрические ионы и молекулы, включающие не только боросодержащие кластеры.

Таблица 13. Резонансные энергии полиэдрических бороводородов [57]

Частицы	Геометрия	Число граней	Резонансная энергия (β)	Число валентных структур
$B_4H_4^{2-}$	Тетраэдр	4	0,000	1
$B_5H_5^{2-}$	Тригональная бипирамида	6	0,000	2
$B_6H_6^{2-}$	Октаэдр	8	0,844	32
$B_7H_7^{2-}$	Пентагональная бипирамида[c]	10	0,938	20
$B_8H_8^{2-}$	Додекаэдр[c]	12	0,798	8
$B_9H_9^{2-}$	Трёхшапочная тригональная призма	14	0,813	16
$B_{10}H_{10}^{2-}$	Двухшапочная квадратная антипризма	16	1,145	72
$B_{11}H_{11}^{2-}$	Октадекаэдр	18	1,000	16
$B_{12}H_{12}^{2-}$	Икосаэдр	20	1,763	132

Граф-теоретическая модель ароматичности, развитая Айхарой [57-59] для анионов $B_nH_n^{2-}$, оказалась успешной при предсказании ароматичности планарных сопряжённых соединений. В этом отношении наиболее важным приложением формализма 3-центровых связей оказалось применение граф-теоретического подхода к ароматической стабилизации этих бороводородных дианионов. Для применения теории графов ароматичности к полиэдрическим бороводородам необходимо с позиций МО теории Хюккеля оценить характер связывания в основном состоянии. Среди МО теорий, основанных на формализме трёхцентровой связи, одним из наиболее удобных подходов является метод, предложенный в [20, 61], в котором используются локализованные 3c2e BBB связывающие орбитали как основные функции в описании МО хюккельского типа для связывания в полиэдрах бороводородах. В дельтаэдре локализованные трёхцентровые BBB связывающие орбитали часто стабилизированы по отношению к энергиям нулевого порядка атомных орбиталей, валентной оболочки, линейной комбинацией которых она является [20]. Такие локализованные орбитали можно представить существующими в каждом дельтаэдре аниона $B_nH_n^{2-}$. В первом приближении граничащие локализованные орбитали в анионе $B_nH_n^{2-}$, полагаются взаимодействующими друг с другом, как в случае ρ_π орбиталей атомов углерода в ненасыщенных углеводородах. Это положение ведёт к делокализованной энергетической схеме МО в анионе $B_nH_n^{2-}$. Каждая МО в $B_nH_n^{2-}$ может, следовательно, быть выраженной, как линейная комбинация трёхцентровых BBB связывающих орбиталей. Формализм этой трёхцентровой связи действительно ведёт к той же самой схеме энергетических уровней МО, что и ЛКАО-метод [61]. На этой основе МО расчёты могут быть выполнены совершенно аналогично оригинальному методу Хюккеля для расчёта сопряжённых углеводородов созданием NxN матрицы A, где N есть число дельтаэдров рассматриваемого бороводорода. Диагональные элементы матрицы дают значения α (хюккелевский кулоновский интеграл), а недиагональные

элементы, которые соответствуют граням с общими ребрами, – значения β (хюккелевский резонансный интеграл). Все другие элементы матрицы равны нулю. Вековое уравнение полиэдрического бороводорода выражается уравнением

$$P(X) = \det|A + EX| = 0,$$

где E есть модуль NxN матрицы. С другой стороны, эталонная энергия $B_nH_n^{2-}$, по которой рассчитана ароматическая стабилизация, оценивалась по уравнению [57, 58]

$$R(X)=\sum_{k=0}^{N/2}(-1)^k\rho(k)X^{N-2k}=0,$$

где [N/2] обозначает максимальное целое число, не превышающее N/2, а ρ(k) есть число способов, в которых выбираются k пар треугольных граней при условии, что любая выбранная пара граней не имеет общих рёбер с другими выбранными парами. Это не что иное, как несмежное число [62], определённое для сети трёхцентровых BBB связывающих орбиталей. Эталонная энергия $B_nH_n^{2-}$ дана как двойная сумма более крупных (n+l) корней в этом уравнении. Как показано в статьях [57-59], резонансная энергия определяется как разница между полной энергией полиэдрического бороводорода и его эталонной энергией. Этот тип резонансной энергии может быть интерпретирован как экстра стабилизационная энергия, полученная за счёт миграции связевых электронов от грани на грань через последовательные резонансные интегралы [57]. Следовательно, это должна быть энергия ароматической стабилизации, если она имеет положительное значение. Значения резонансных энергий, рассчитанных для серии $B_nH_n^{2-}$, представлены в таблице 14. Важно, что геометрии этих бороводородов все близко аппроксимированы регулярными дельтаэдрами (то есть полиэдры с гранями из равносторонних треугольников) [63, 64]. Резонансные энергии кластеров $B_4H_4^{2-}$ и $B_5H_5^{2-}$ равны нулю, что означает отсутствие ароматичности. Это есть результат заполнения электронами всех МО, образованных локализованными трёхцентровыми BBB связывающими орбиталями. Резонансные энергии анионов $B_nH_n^{2-}$ с $n\geq6$ все положительные, что указывает на ароматический характер этих анионов. Эти анионы синтезированы, термостабильны и склонны к реакциям замещения. В отличие от этого частицы $B_4H_4^{2-}$ и $B_5H_5^{2-}$ не получены. В полиэдрических бороводородах каждая трёхцентровая BBB связывающая орбиталь является двумерной в том отношении, что она распространяется в пределах триангулярной плоскости, образованной тремя атомами бора. Учитывая, что резонансная энергия используется для поддержания полиэдра, покрытого этими связями, степень ароматической стабилизации должна быть пропорциональна резонансной энергии, делённой на площадь поверхности полиэдра. Для упрощения площадь поверхности может быть представлена числом триангулярных граней (NF) полиэдра. REPF – подобный индекс (REPF – резонансная энергия на π-электрон используется, как индекс относительной стабильности планарных сопряжённых систем [55], может быть определён для полиэдрических борово-

дородов как резонансная энергия на грань и обозначается как REPF [81, 82]. Значения REPF приведены в таблице 14.

Общепринято, что в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) самым стабильным является анион $B_{12}H_{12}^{2-}$, а затем $B_{10}H_{10}^{2-}$. Эти два аниона рассматриваются как типичные примеры неорганической ароматики [64, 123]. При рассмотрении такой стабильности учитываются как термодинамические, так и кинетические факторы. Вместе с тем нужно сказать, что молекулярная симметрия может быть приближённым отражением резонансной стабилизации [20, 64].

Таблица 14. Индексы относительной стабильности для полиэдрических бороводородов [57].

Частицы	REPF[a]	VSI[b]	ΔE
$B_4H_4^{2-}$	0,0000	0,0000	
$B_5H_5^{2-}$	0,0000	0,0502	
$B_6H_6^{2-}$	0,1055	0,1881	2,000
$B_7H_7^{2-}$	0,0938	0,1301	2,000
$B_8H_8^{2-}$	0,0665	0,0753	1,000
$B_9H_9^{2-}$	0,0580	0,0860	0,732
$B_{10}H_{10}^{2-}$	0,0716	0,1161	1,414
$B_{11}H_{11}^{2-}$	0,0555	0,0669	0,824
$B_{12}H_{12}^{2-}$	0,0881	0,1060	2,000

a – резонансная энергия в β
b – валентно-структурный индекс
c – разница НСМО-ВЗМО в β

В этом контексте наиболее симметричный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ должен иметь самую высокую стабилизацию. Этот геометрический аспект проявляется симбатно с химией аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Из таблицы видно, что $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ анионы имеют более высокие значения REPF по сравнению с ближайшими соседями с обеих сторон (т.е. $B_{11}H_{11}^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$). Примечательно, что среди членов этой серии с низким значением REPF анионы $B_8H_8^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$ в растворе легко проявляют внутримолекулярные перегруппировки и очень чувствительны к окружающей среде [123]. Такая стереохимическая нежёсткость может рассматриваться как показатель относительно низкой стабильности и ароматичности, хотя нельзя исключить того, что каждая форма раствора одинакова высокоароматична. Имеются также очевидные трудности при использовании принципа резонансных энергий и REPF. Так, значения REPF для анионов $B_7H_7^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$ выше, чем у наиболее стабильного $B_{12}H_{12}^{2-}$. Это противоречит фактам, показывающим, что эти два аниона, без сомнения, менее стабильны, чем $B_{12}H_{12}^{2-}$ [64, 123]. Факты показывают, что с химической точки зрения дианион $B_7H_7^{2-}$ обладает наименьшей стабильностью среди всей серии полиэдрических бороводородов [64, 123]. В [57] введена новая величина, основанная на числе валентных структур бороводорода, и определена как логарифм числа допустимых валентных структур, делённое на число триангулярных граней полиэдра. Кратное обозначение – VSI – валентно-структурный индекс. Этот индекс можно сравнить с REPF. Значения VSI для $B_nH_n^{2-}$ (n=4-12) приведены в таблице 13. Из этой таблицы видно, что между VSI и REPF наблюдается общая корреляция. Анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$ имеют большие значения VSI и REPF, чем значения для $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$. VSI величины для

этих четырёх анионов выше, чем для анионов $B_8H_8^{2-}$, $B_7H_7^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$, и значительно выше, чем для $B_5H_5^{2-}$. Такой порядок величины VSI для анионов хорошо согласуется с порядком REPF для этих анионов. Это даёт взаимную поддержку для согласованности между VSI теорией и теорией ароматичности. Другую поддержку принципа резонансных энергий даёт хорошая корреляция между значениями REPF и разницей между ВЗМО и НСМО. Энергия НСМО линейно относится к сродству к электрону, тогда как энергия ВЗМО линейно относится к потенциалу ионизации. Другими словами, НСМО энергия представляет тенденцию к реакциям восстановления, тогда как ВЗМО энергия показывает тенденцию к реакциям окисления. В соответствии с этим, если данное соединение имеет большую разницу в энергии НСМО-ВЗМО, можно сказать, что это соединение скорее довольно устойчиво к окислению и/или восстановлению. Значение ΔE может, следовательно, рассматриваться как величина индекса стабильности для сопряжённого соединения. В этом отношении отрадно, что ΔE (НСМО-ВЗМО разница) для анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$ близка со ΔE. Этот факт также показывает относительно большое значение резонансных энергий $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$. Конечно, при рассмотрении проблемы стабильности анионов $B_nH_n^{2-}$ должен быть определён точный состав используемых базисных орбиталей для каждого аниона. Если быть точным, то он должен отличаться для каждого аниона, как и величины α и β [61]. Из этого следует, что нет энергетического параметра перехода от одного аниона к другому. Так, уменьшение абсолютной величины β ведёт к уменьшению рассчитанной резонансной энергии. В принципе, нужно определять величины α и β из термохимических данных для каждого полиэдрического бороводорода, как и в случае органических соединений [66]. Далее, необходимо принимать во внимание энергию напряжения. В расчётах этот вклад в энергию резонанса не учитывается потому, что молчаливо полагается, что каждый анион в ряду $B_nH_n^{2-}$ и его справочная структура напряжены одинаково. С учётом того, что многие корзинообразные бороводороды [67] являются фрагментами или икосаэдра ($B_{12}H_{12}^{2-}$), или октаэдра ($B_6H_6^{2-}$), другие, менее симметричные анионы $B_nH_n^{2-}$ должны быть более или менее напряжены. Напряжение снижает стабильность бороводородов даже при высокой энергии резонанса. В дополнение к энергии напряжения значительно влияет на реакционную способность также асимметрия в молекулярной геометрии [64, 70, 123]. Наличие неэквивалентных анионов бора, вероятно, понижает стабильность сопряжённых систем. Наименее стабильный анион $B_7H_7^{2-}$ имеет неэквивалентные атомы бора с различными координационными числами. Неэквивалентные атомы бора нарушают ароматичность на поверхности полиэдра. Менее ароматичные места обычно реакционноспособны [59] и могут быть причиной относительной нестабильности $B_7H_7^{2-}$. В противоположность этому аниону каркас самого стабильного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ является правильным икосаэдром. Так как анион $B_6H_6^{2-}$ имеет борный каркас в форме правильного октаэдра, то он также свободен от такого влияния. Одним из наиболее вероятных факторов, делающих анион $B_6H_6^{2-}$ менее стабильным по сравнению с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ может быть степень кривизны их полиэдрических структур. Вследствие меньшего радиуса $B_6H_6^{2-}$ шесть BH связей в нём, очевидно, более открыты, чем в $B_{12}H_{12}^{2-}$. Любой химический реагент может атаковать BH-связи в $B_6H_6^-$ под более ши-

роким углом, и это можно объяснить, почему стабильность аниона $B_6H_6^{2-}$ не отражает полностью его высокую ароматичность. Такой стереохимический аспект является общим и для других небольших членов серии $B_nH_n^{2-}$. Как видно из вышесказанного, имеются несколько факторов, которые могут влиять на стабильность полиэдрических бороводородов. Если этими факторами пренебречь, то ароматичность будет отражать их стабильность более чисто. Несмотря на то, что соотношение структура- ароматичность есть только упрощённая характеристика, можно достаточно определённо заключить, что первая основа стабильности этих структур является их ароматичность по своей природе, а не кинетика. Особенно ароматичными являются анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$. Стабильность каждой трёхцентровой ВВВ связи должна быть проведена отдельно [61].

Таким образом, ароматичность полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ определяется в первую очередь делокализацией электронной системы. Так, ароматическая стабилизация аниона $B_6H_6^{2-}$ с полностью делокализованными электронами составляет 1Oβ - 2β = 8β. В $B_6H_6^{2-}$ (граф K_6) каркасные связевые электроны имеют энергию -4β или 2(4β) = 8β. Это рассмотрение имеет полное топологическое представление графом K_6, что выполнено Аихарой в [57-59, 71]. Имеется несколько приложений этой модели делокализованной дельтаэдрической структуры с n вершинами в полиэдре.

- Только приложение графа K_6 описывает связывающую топологию внутренних орбиталей. Перекрывание орбиталей не происходит вдоль рёбер любого трёхмерного полиэдра.
- Для трёхцентрового базиса 3c2e-связи B-B-B получены численные оценки резонансной энергии (в единицах β) $B_nH_n^{2-}$ (z=2,5 и n≤12; z=0, n=4).

В икосаэдре $B_{12}H_{12}^{2-}$ найдено наибольшее значение энергии резонанса, что обуславливает его высокую стабильность и низкую реакционную способность. Модели бороводородов, основанные на МО ЛКАО расчётах, приводят к удовлетворительному сходству теоретического и экспериментального распределения электронной плотности. Хоффман и Липском ещё в 1962 году [72], когда были известны только $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$, выполнили расчёты всего ряда полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=4-12) с использованием расширенного метода Хюккеля, а в [74] показано, что отрицательный заряд в анионах $B_nH_n^{2-}$ перераспределён между бором и водородом с некоторым смещением к атомам бора.

На рис. 3.4-3.6 представлено распределение электронной плотности в анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6, 10, 12) [27, 74-76, 77]. Так, в анионе $B_6H_6^{2-}$ электронная плотность концентрируется в центре октаэдра и в центрах дельтаэдров. В анионах $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ электронная плотность распределена симметрично по борному остову с наличием плотности в центре полиэдра. Это оказывает влияние на реакционную способность. Так, в полиэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ – наиболее характерны реакции замещения экзо-полиэдрических атомов водорода при сохранении борного каркаса, протекающие по нуклеофильному механизму. Тогда как для планарных ароматических соединений характерны реакции электрофильного замещения экзо-планарных связей, а реакции нуклеофильного замещения и реакции присоединения по двой-

ным связям мало характерны и могут протекать лишь в особых условиях. В этом заключается главные особенности реакционной способности таких соединений. Таким образом, делокализация электронов по МО, химическая устойчивость борного каркаса и специфическая реакционная способность отражают трёхмерную (пространственную) ароматичность [72, 78, 79, 123]. Важным является применение экспериментальных методов исследования электронной структуры и особенно электронной делокализации. Для вычисления энергии делокализации электронов обычно используют два метода. Один основан на сравнении теплоты гидрогенизации молекулы с теплотой гидрогенизации гипотетической молекулы с таким числом двойных связей, которые считаются изолированными (несопряжёнными). Этот приём точен, но менее распространён. Другой метод основан на сравнении теплот образования, полученных из теплот сгорания и суммирования энергий химических связей. Разность теплот образования даёт экспериментальную оценку теплоты делокализации. Очевидно, что оценки должны быть сделаны с учётом энергии деформации связей. Найдено, что энергия деформации возрастает приблизительно так же, как энергия делокализации. Энергия делокализации служит количественной мерой степени делокализации и, следовательно, показателем ароматичности соединения. Следует отметить, что ароматичность не является экспериментально определяемой величиной. Ароматичность, в широком смысле, есть концепция, охватывающая совокупность структурных, энергетических и магнитных характеристик, а также особенностей реакционной способности электронноделокализованных (или сопряжённых) замкнутых циклических или полиэдрических структур.

Впервые научный фундамент ароматичности с позиций квантовой механики создал немецкий физик и химик Эрих Хюккель, опубликовавший в 1931 году основополагающую статью [80]: метод квантовохимических расчётов электронного строения углеводородов с сопряженными связями (правило Хюккеля (4n+2) электронов) – критерий ароматичности органических соединений. Вообще говоря, известно много различных критериев ароматичности [20, 27, 52, 53, 57, 60, 67, 81, 91, 95, 109, 111, 123, 134, 139, 157, 159]. Поскольку ароматичность, как упоминалось ранее, не определяется прямым экспериментальным путём, то, следовательно, не существует однозначного критерия, по которому можно отнести соединение к ароматичному или антиароматичному виду. Наиболее важные требования к критериям ароматичности: они должны быть прямо связаны с некоторыми известными физико-химическими свойствами, которые можно рассматривать как проявление ароматичности, и эти свойства можно экспериментально количественно измерить. Во-вторых, важно, чтобы выполнение выбранного критерия указывало на присутствие таких свойств в данном соединении, которые рассматриваются как основные признаки ароматичности. Наиболее определённо критерии ароматичности изложены Шлейером в [81]:

1. Структурный (геометрический) критерий – стремление к выравниванию длин связей в основном каркасе (плоском или трёхмерном) с сохранением симметрии молекулы благодаря делокализации электронов. Прямое определение длин связей даёт ценную информацию о степени электронной делокализации в соединении. Таким образом, структурный критерий отра-

жает особенности молекулярной геометрии, которые ведут к стабилизации системы делокализации. К ним относятся: лучшее перекрывание связывающих орбиталей, выравнивание длин связей в каркасе и соответствие симметричной структуры минимуму потенциальной энергии. Правда, в [167] авторы считают, что связь между свойствами ароматичность – антиароматичность и геометрией структуры соединения не является первостепенно важной в широком смысле, имея ввиду, что ароматичность или антиароматичность отражаются в большей степени в значениях энергии резонанса, чем в π-искажениях (искажениях электронной делокализации), хотя это заключение спорно [124], поскольку электронная делокализация является только одним из компонентов энергии резонанса [60, 67]. Концепция выравнивания длин связей как характерного индикатора ароматической молекулы в [168] нашла своё выражение в форме индекса ароматической стабильности:

$$A=1-\frac{225}{n}\sum_{r}^{n}\left(\frac{dr-\overline{d}}{\overline{d}}\right)^2,$$

где d_r – длина r-ой связи, $\overline{d}$ – средняя длина n периферических связей в (Å).

Он был предложен для бензолоподобных структур. Известно много различных других подобного рода структурных индексов ароматичности, например,

$I = (1-V/V_k)\cdot 100\%$, где V_k – число членов в кольце [169].

Ароматичность молекул оценивается не столько по степени её высокосимметричной конфигурации, как в значениях геометрического соответствия минимуму потенциальной поверхностной энергии. Таким образом, соответствующая информация по структурным индексам ароматичности получена из степени искажения геометрии, которую имеет высокосимметричная структура, чтобы уменьшать её антиароматичность. В структурных терминах ароматичность связана со стабильностью высокосимметричных структур с выравненными длинами связей, тогда как антиароматичность связана с нестабильностью высокосимметричных структур и энергетической предпочтительностью структур с альтернирующими связями. Ясно, что критерий, основанный на оценке структурной стабильности [170] высокосимметричных геометрических конфигураций очень полезен. В отличие от этого синглетные состояния антиароматических соединений, содержащие 4n электронов, локализованы и, в целом, имеют альтернирующие одинарные и двойные связи, значительно отличающиеся друг от друга по длине.

2. Энергетический критерий – повышенная стабильность (большая энергия резонанса). Энергетический критерий ароматичности (или антиароматичности) основан на оценке энергий относительно эталонных систем [82]. Хотя делокализация является важным вкладом в полную стабильность [60, 67], но эффекты напряжения и другие вклады, которые часто трудно оценить, могут уравновесить или превышать влияние ароматичности [81]. Следовательно, отклонение энергии стабилизации или дестабилизации от эталонных оценок (т. е. основанных на групповых энтальпийных инкрементах) [84] связано не только с ароматичностью или антиароматичностью.

Энергетический критерий ароматичности и антиароматичности основан на оценке энергий относительно эталонных систем. Таким образом, довольно трудно применить энергетический критерий ароматичности к напряжённым системам, например, к фуллерену C_{60} и др. Все они являются высокоароматическими системами с большими экзальтациями магнитной восприимчивости. Следовательно, отклонения энергий стабилизации или дестабилизации от эталонных оценок (т. е. основанных на групповых энтальпийных инкрементах [83]), не обязательно связаны с ароматичностью или антиароматичностью. Для экспериментатора ароматичность (антиароматичность) соединений связана прежде всего с их стабильностью (нестабильностью) к внутри- и межмолекулярным реакциям, валентной изомеризации, циклизации, рециклизации и т. п. Реакционная способность ароматических соединений характеризуется так называемой регенерацией, т. е. «тенденцией к сохранению типа» [112]. Исходный тип электронной системы, потерянный на определённой стадии реакции, восстанавливается в продуктах. Такое восстанавливающееся поведение ароматических соединений рассматривается как проявление их особой стабильности. Всё это, по-видимому, явилось веским основанием для отнесения доминирующей роли в определении ароматичности, а затем и антиароматичности к энергетическому критерию, основанному на энергетических оценках ароматической стабилизации. Однако стабильность (нестабильность) соединения, характеризуемая электронной (связевой) делокализацией, может зависеть не только и даже не столько от ароматичности (антиароматичности), как от различных других факторов. Поэтому для отнесения соединения к ароматическому, антиароматическому или неароматическому типу необходимо выделить стабилизацию (дестабилизацию), вызванную электронной (связевой) делокализацией. Для определения этого вклада были разработаны квантовохимические и экспериментальный методы оценки так называемой резонансной энергии (RE). Конечно, кроме расчётов RE могут быть применимы также схемы, основанные на общих теоретических моделях, включающих различные другие количественные характеристики, относящиеся к химически процессам, сопровождающихся распадом или наоборот образованием ароматических (антиароматических) систем.

Известны различные схемы расчёта резонансной энергии, которую оценивают как часть общей энергии, обусловленной электронной (связевой) делокализацией. Иными словами, для определения RE должна быть вычислена разница между величиной экспериментально найденной энергии данной молекулы (как энтальпия атомизации ΔH_a или энтальпия образования ΔH_f) и той же величиной, определённой с помощью аддитивной схемы [113]. Так, например, для бензола:

$RE = \Delta H_0^0(C_6H_6) - 6E(C\text{-}H) - 3E(C\text{-}C) - 3E(C{=}C)$

Особенность каждой схемы для расчёта RE зависит от методики вычисления энергий связей E(C-H), E(C-C) и E(C=C).

Есть различные методики вычисления резонансной энергии:

- Определение резонансной энергии по Хюккелю (HRE). Это кватово-механическая резонансная энергия (QMRE), вычисленная в рамках метода Хюккеля МО (HMO), другими словами, он эквивалентен рас-

чёту энергии делокализации [109, 111, 114].

- Определение резонансной энергии по Дьюару. В отличие от величины по Хюккелю, резонансная энергия по Дьюару (DRE) представляет собой исключительно вклад, поступающий от делокализации электронов

  $$DRE = (\Delta H_a^m - \Delta H_a^{add}),$$ где

  ΔH_a^m – энтальпия атомизации данной сопряжённой молекулы,

  ΔH_a^{add} – энтальпия атомизации, вычисленная для эталонной структуры [115, 116].
- В методике вычисления энергии резонанса по Хессу и Шааду [65] применена модель Дьюара в пределах метода Хюккеля – МО [HSRE].
- Определение топологической энергии резонанса (TRE) опирается на формализм теории графов. Так, для сопряжённых углеводородов матрица хюккелевского гамильтониана H и примыкающая матрица A(G) соответствующего молекулярного графа $G(A_{rs}) = 1$, если v_r и v_s вершины (атомы) расположены рядом, в других обстоятельствах равна O). H, I и A(G) связаны уравнением:

  $H = \alpha I + A(G)$, где I – единичная матрица, а α и β– кулоновский и резонансный интегралы, соответственно [117-119].

Методика TRE даёт надёжный путь оценки вклада в эту энергию, поступающ ую от электронного сопряжения (или термодинамически более корректно, от электронной (связевой) делокализации).

$TRE = E_\pi$(сопряженная молекула) – E_π(эталонная структура).

Для этого нужно определить эталонную структуру. Резонансную энергию можно также вычислить с применением структурно-резонансной теории, на которой основан эмперически параметризованный метод валентных связей [120]

$$SRTRE = (2/SC)\sum H_{ij},$$ где

SC – число резонансных структур данной молекулы,

а H_{ij} – резонансные интегралы, соответствующие стабилизирующим обменным энергиям. Обсуждение различных схем расчёта резонансных энергий показало, что оценки ароматичности (антиароматичности), полученные при применении различных схем, близки по величине. Удивительно, что они по большей части основаны на определении резонансной энергии по Дьюару.

Следует отметить, что поведение трёхмерных ароматических *клозо*-боратных кластеров $B_nH_n^{2-}$ отлично от поведения ароматических углеводородов с точки зрения аддитивной стабилизации и уменьшения ароматичности на одну CH-группу в соответствии с расчётами аннуленов по методу Хюккеля [80]. В *клозо*-боратных дианионах $B_nH_n^{2-}$ не только увеличиваются энергии стабилизации с ростом числа вершин в полиэдрах, но и возрастают средние значения стабильности на одну вершину. Это характерное свойство ароматичности в таких трёхмерных системах.

Закономерности изменения свойств соответствующих соединений удивительно схожи качественно в *клозо*-$B_nH_n^{2-}$, *клозо*-$CB_{n-1}H_n^-$ и *клозо*-$C_2B_{n-2}H_n$ кластерах, например, относительная стабильность членов этих трёх серий, вычисленная ab initio RMP2/6-31G по реакциям их образования:

1. $B_2H_2^{2-} + (n-2)BH_{inc} \rightarrow B_nH_n^{2-}$ (n=5-12),
2. $CBH_2^- + (n-1)BH_{inc} \rightarrow CB_{n-1}H_{n+1}^-$ (n=4-11),
3. $C_2H_2 + nBH_{inc} \rightarrow C_2B_nH_{n+2}$ (n=3-10), [108]

Ацетилен и его аналоги $B_2H_2^{2-}$ и $HBCH^-$ служат в качестве изоэлектронных эталонных частиц. Инкремент BH_{inc} принят как разница в энергии между B_3H_5 (C_{2v}, планарный) и B_2X_4 (D_{2h}, этиленподобный). Следует отметить, что этот вычисленный инкремент BH_{inc} не обладает какой-либо присущей стабилизацией, обусловленной сверхсопряжением или делокализацией. Все энергии ΔH являются экзотермическими, причём экзотермичность этих реакций имеет тенденцию, в общем, к росту с ростом размера кластера (таблица 15).

На рис. 3.19 приведена зависимость ΔH реакций 1-3 от размера кластера для всех трёх серий.

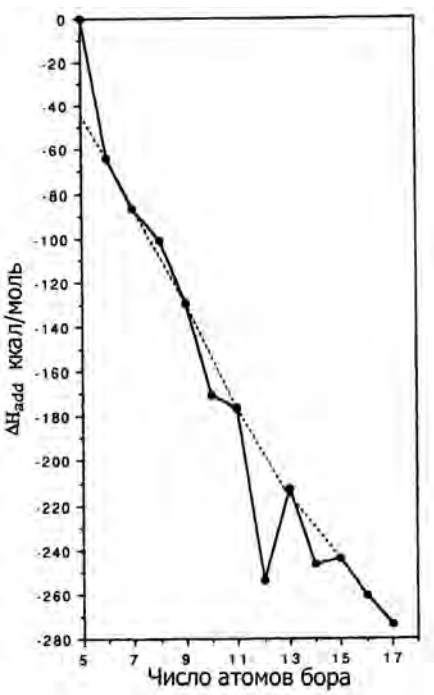


Рис. 3.19. График зависимости ΔH_{add} (кумулятивная энергия присоединения BH, ккал/моль) для *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 5 – 17) от числа атомов бора в кластере.

Однако отклонения индивидуальных соединений проявляются, когда ΔH откладывается на графике как функция размера кластера.

Таблица 15. *Клозо*-бороводородные дианионы $B_nH_n^{2-}$ (n=5-12). Нулевые энергии (ZPE[a]) и энергии реакции (1) ΔH^c и магнитные восприимчивости (χ, м.д., cgs)[a] [108]

Ионы	Симметрия	ZPE[a]	RMP2/6-31G*	ΔH^c	χ^d
$B_5H_5^{2-}$	D_{3h}	38,21	-126,52638	-240,82	-69,74
$B_6H_6^{2-}$	O_h	49,56	-151,99072	-346,18	-81,24
$B_7H_7^{2-}$	D_{5h}	59,01	-177,38059	-406,48	-85,37
$B_8H_8^{2-}$	D_{2h}	68,53	-202,75682	-458,18	-94,43
$B_9H_9^{2-}$	D_{3h}	77,93	-228,16066	-527,29	-116,31
$B_{10}H_{10}^{2-}$	D_{4h}	88,69	-253,58919	-610,71	-141,57
$B_{11}H_{11}^{2-}$	C_{2v}	97,86	-278,95172	-654,09	-148,83
$B_{12}H_{12}^{2-}$	I_h	110,21	-304,44474	-776,56	-167,40
B_3H_5	C_{2v}[b]	33,61(2)	-77,04852		+1,79
B_2H_4	D_{2h}	25,68(1)	-51,75692		-0,75
$B_2H_2^-$	C_{2h}	11,31(0)	-50,26340		-51,38
$B_2H_2^-$	$D\infty_h$	11,07(2)[e]	-50,25973		-49,66

a) Нулевая энергия (ккал/моль) вычислена по HF/6-31G. В скобках число мнимых частот (NIMAG), когда они не равны 0.
b) Планарная форма.
c) $B_2H_2^{2-} + (n-2)BH_{inc} \rightarrow B_nH_n^{2-}$ (n=5-12) при MP2/6-31G* с ZPE коррекцией масштабированным по 0,89 в ккал/моль. Следует заметить, что $B_2H_2^{2-}$ (C_{2h}) данные были использованы и что BH_{inc} инкремент был взят в качестве разницы в энергии между B_3H_5 (C_{2v}, планарная форма) и B_2H_4 (D_{2h}, этиленоподобный), так как нет свойственной стабилизации за счёт суперсопряжения и делокализации.
d) При расчётах по CSGT-HF/6-31+G*·11MP2(fc)/6-31G*
e) Линейный $B_2H_2^{2-}$ рассчитан по минимуму при B3L/6-311+G**, но не по B3LYP/6-31+G*, MP2/6-31G* и MP2/6-311+G**.

3. Магнитный критерий – эффекты «кольцевых токов» [84, 85]:
   а) Необычные химические сдвиги в спектрах ЯМР [84, 85].
   б) Большие магнитные анизотропии [86-88].
   в) Экзальтация диамагнитной восприимчивости [89].

Магнитный критерий, вероятно, является наиболее часто применяемым критерием для характеристики ароматичности и антиароматичности. Он основан на модели диамагнитных и межатомных кольцевых токов, индуцированных в делокализованных электронных системах полиэдрических бороводородов при наложении внешних магнитных полей. Идея кольцевых токов была выдвинута Полингом в 1936 году [13]. В свою очередь создаваемое кольцевым током внутреннее локальное магнитное поле, перпендикулярное к кольцу и направленное противоположно внешнему магнитному полю, модулирует приложенное извне поле и тем самым вызывает характерные изменения ЯМР химических сдвигов соседних ядер, очень чувствительных даже к малым изменениям в структуре соединения, так как ток создаёт анизотропное магнитное поле. Индуцированное магнитное поле в результате модуляции внешнего магнитного поля приводит к деэкранированию внешних ядер (протонов в ароматических углеводородах), смещению их химических сдвигов в слабое поле, экранированию внутренних ядер и

смещению химических сдвигов в сильное поле. Известно, что химические сдвиги являются безразмерными величинами и измеряются в миллионных долях от приложенного магнитного поля H_0 (или рабочей частоты спектрометра υ_0)

$$\delta = (\Delta H/H_0)\cdot 10^6 = (\Delta\upsilon/\upsilon_0)\cdot 10^6, \text{ где}$$

$\Delta H(\Delta\upsilon)$ измеряется как расстояние от резонансной линии до эталонной в Гц.

$$\upsilon_0 = \gamma H_0(1-\sigma), \text{ где}$$

σ – константа экранирования, определяется различными методами [107].

У ядер уровни магнитной энергии – значения резонансных частот, изменяются за счёт взаимодействия с ядрами других атомов. Так как индуцируемые кольцевыми токами химические сдвиги составляют порядка несколько частей на миллион и имеют одинаковую величину независимо от ядер, то влияние кольцевых токов на ядра, кроме H_0, обычно завуалированы вместе с локальными факторами. Кольцевые токи не могут быть экспериментально прямо определены, но сравнение экспериментальных значений магнитной восприимчивости, их экзальтаций и анизотропий, а также ЯМР химических сдвигов с соответствующими данными, вычисленными по модели кольцевых токов, указывает на адекватность этой модели для интерпретации эксперимента. Так как анизотропия магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ есть характеристический признак ароматического соединения [90-95], её энергия может играть роль индекса ароматичности.

$$\chi = 1/3(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}), \quad \text{где}$$

χ – диагональные элементы тензора магнитной восприимчивости, а отсюда

$$\Delta\chi = \chi_{cc} - 1/2(\chi_{aa} + \chi_{bb})$$

Прямое определение $\Delta\chi$ для количественной оценки ароматичности непрактично, так как её величина определяется не только кольцевыми токами. Поэтому в качестве индекса ароматичности принимаются нелокальные вклады $\Delta\chi^{nonlocal}$, вычисляемые из сравнения экспериментальных значений $\Delta\chi$ со значениями, вычисленными для гипотетических локализованных структур [96]. Для вычисления экспериментальных значений $\Delta\chi$ используются различные методы [97-100]. Другой количественной характеристикой магнитного проявления ароматичности является экзальтация полной магнитной восприимчивости (часто применяется термин «диамагнитная восприимчивость») Λ [89-101]:

$$\Lambda = \chi_m - \chi_m^{\,1}, \quad \text{где}$$

$\chi_м$ – экспериментально определённая молярная восприимчивость и $\chi_м^{\,1}$ – молярная восприимчивость, рассчитанная по аддитивной схеме. Система с $\Lambda>0$ является ароматической, с $\Lambda<0$ – антиароматической и при $\Lambda\cong 0$ неароматической [101, 89, 105, 106]. Таким образом, определение ароматичности по этому уравнению аналогично схеме для вычисления энергии резонанса [101, 102, 103]. С применением Λ индекс ароматичности ρ вычисляется по уравнению:

$$\rho = \kappa\frac{n\Lambda}{S^2}, \text{ где}$$

n – число π-электронов, s – площадь кольца и к – коэффициент масштабирования при наличии эталонного соединения [104]. Ещё в 1963 году Липском указал, что дальнейшие дополнительные доказательства трёхмерной ароматичности *клозо*-кластеров можно получить из оценки

(определения) экзальтации диамагнитной восприимчивости, Λ - (таб. 16).
Таблица 16. Экзальтация диамагнитной восприимчивости (Λ, м.д)

Кластеры	$B_nH_n^{2-}$	$CB_{n-1}H_n^-$	$C_2B_{n-2}H_n$
6-вершинные	-40,02	-50,00	-52,49
7-вершинные	-46,69	-59,80	-62,29
8-вершинные	-58,29	-70,59	-72,35
9-вершинные	-82,71	-91,19	-90,89
10-вершинные	-110,51	-115,50	-111,86
11-вершинные	-120,31	-127,80	-125,59
12-вершинные	-141,42	-153,48	-155,86

Отрицательные значения χ для соединения означают ароматичность, положительные – антиароматичность. Величина экзальтации зависит от объёма кластера [91-108]. На рис. 3.20 видна симбатность зависимостей, что указывает на сходную ароматичность всех трёх рядов, причём значение Λ во всех трёх сериях увеличивается с ростом размера кластера.

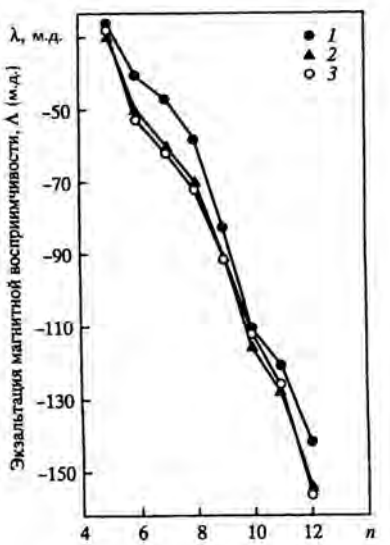


Рис. 3.20. График зависимости значений экзальтации магнитной восприимчивости от размера кластера для анионов $[B_nH_n]^{2-}$ *(1)* и наиболее стабильных изомеров $CB_{n-1}H_4^-$ *(2)* и $C_2B_{n-2}H_n$ *(3)*.

И ещё, разница в величинах экзальтации магнитной восприимчивости между соответствующими анионами $B_nH_n^{2-}$ и $CB_{n-1}H_n^-$ больше, чем разница между экзальтациями $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n$. И, наконец, важнейшим проявлением кольцевых токов являются химические сдвиги в ЯМР спектрах соединений. Смещение сигнала ЯМР спектров, в зависимости от химического состава веществ, обусловлено экранированием внешнего магнитного поля электронами атомов. Как отмечалось выше, при помещении вещества во внешнее магнитное поле возникает диамагнитный момент атомов, обусловленный орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует эффективные кольцевые токи и, следовательно, создаёт вторичное магнитное поле, пропорциональное в соответствии с правилом Ленца

внешнему магнитному полю и противоположное по направлению. Это вторичное поле накладывается на внешнее магнитное поле вблизи ядра, и в результате локальное магнитное поле в месте накопления ядра уменьшается. Величина относительного уменьшения магнитного поля изменяется от 10^{-5} у протона до 10^{-2} у тяжёлых ядер. В результате расстояние между уровнями ядерной магнитной энергии уменьшается. Понятие эквивалентности по химическому сдвигу является центральным в ЯМР спектроскопии. Ядра с одинаковым химическим сдвигом называются изохронными ядрами.

Шлейер и сотр. [90-95, 108] предложили в качестве простого и эффективного ароматического (или антиароматического) зонда химические сдвиги в самом центре кольцевых токов (невзвешенное среднее координат тяжёлого атома), вычисленные по известным кватовохимическим программам [115]. Для согласования с обычными ЯМР химическими сдвигами знаки вычисленных значений обратны: отрицательные «ядерно-независимые химические сдвиги» (NICSs) обозначают ароматичность; положительные NICSs – антиароматичность (рис. 3.22), причём наиболее симметричные структуры $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h), $B_6H_6^{2-}$ (O_h) и $B_{10}H_{10}^{2-}$ (D_{4d}) имеют наибольшие значения NICS и являются наиболее ароматическими (табл. 17), а на рис. 3.21 представлена МО диаграмма, показывающая ароматический характер, обусловленный взаимодействием шести межатомных электронов на связывающих МО.

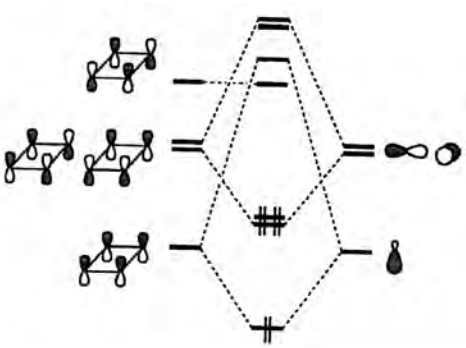


Рис. 3.21. Качественная диаграмма МО

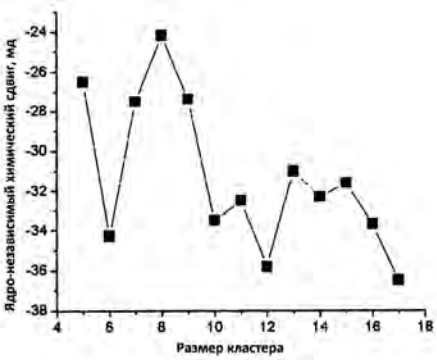


Рис. 3.22. График зависимости NICS от размера кластера в центре *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ *(1)*, а также наиболее стабильных изомеров $CB_{n-1}H_4^-$ *(2)* и $C_2B_{10}H_{12}$ *(3)*

Для моноциклических колец значения NICS коррелируются с энергиями ароматической стабилизации, для полициклических соединений они отражают индекс ароматичности для каждого индивидуального кольца. Эта концепция может также быть применена в качестве теста на трёхмерную ароматичность в полиэдрических молекулах путём вычисления химических сдвигов в центре каркаса. Так, например, *клозо*-бороводороды $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) имеют высокие отрицательные значения NICS в центре кластеров: от δ=-24,5 до -34,4 м.д. [91-95, 108]. Самые симметричные $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h), $B_6H_6^{2-}$ (O_h) и $B_{10}H_{10}^{2-}$ (D_{4d}) обладают самой высокой ароматичностью в серии $B_nH_n^{2-}$ по данным NICS. Значения NICS показывают, что $B_7H_7^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ и $B_5H_5^{2-}$ обладают меньшей ароматической делокализацией и согласуются качественно с альтернированием длин связей (Δr) и с энергетическим трендом. На рис. 3.23 представлены зависимости значений NICS от размера кластера для изоэлектронных полиэдров $B_nH_n^{2-}$, $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n$, а в таблице 17 приведены значения NICS этих серий [48].

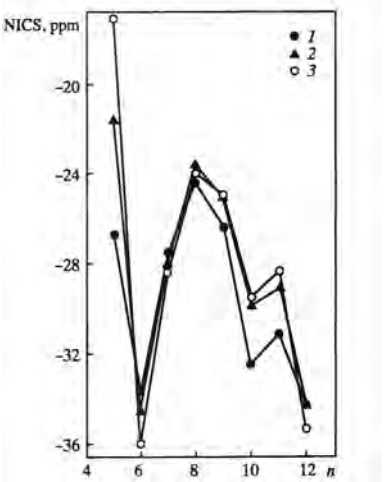


Рис. 3.23. График зависимости значений NICS в центре *клозо*-боранов $B_nH_n^{2-}$ *(1),* наиболее стабильных изомеров *клозо*-карборанов $CB_{n-1}H_n^-$ *(2)* и $C_2B_{10}H_{12}$ *(3)* от размера кластера.

Таблица 17. Значения NICS (м.д.) рядов $B_nH_n^{2-}$, $CB_{n-1}H_n^-$ и $C_2B_{n-2}H_n$

Кластеры	$B_nH_n^{2-}$	$CB_{n-1}H_n^-$	$C_2B_{n-2}H_n$
6-вершинные	-33,84	-34,57	-36,01
7-вершинные	-27,57	-27,90	-28,36
8-вершинные	-24,47	-23,62	-24,01
9-вершинные	-26,43	-25,21	-25,10
10-вершинные	-32,60	-29,91	-29,61
11-вершинные	-31,15	-29,12	-28,39
12-вершинные	-34,40	-34,36	-35,40

Вышерассмотренные три критерия наиболее широко используют для определения степени ароматичности. Всегда возникала проблема – нельзя ли ароматичность описать одним индексом. В 1978 году Хэддон [121] предположил, что имеется аналитическая связь между кольцевыми токами (RC_s) и энергиями резонанса (RE_s) в (4n+2) электронной системе аннулена.

$RE = \pi^2 RC/3S$ или $RC = 3SRE/\pi^2$, где S – площадь кольца.

Однако в [122] на основе «принципа компонентного анализа» сделано отрицательное заключение, что «классическая (геометрическая и энергетическая) и магнитная концепции ароматичности почти полностью ортогональны» и что «имеется, по крайней мере, два типа ароматичности» (геометрический и энергетический критерии хорошо коррелируются). Хотя анализ Катрицкого основан на большом массиве данных, диапазон магнитных свойств был слишком ограничен с точки зрения надёжности экспериментальных данных для правильной оценки. Заключение, что геометрический и энергетический критерии ортогональны друг другу, тогда как магнитный критерий коррелирует с энергетическим критерием, противоречит результатам Катрицкого [122].

Шлейером и сотрудниками [81] на основе ab initio расчётов высокого уровня на ряде соединений, содержащих 5-членные кольца, включающих 4π электронные фрагменты CH^+, SiH^+, BH и т. п. установлено, что имеется хорошее соответствие между Λ и ASE (энергия ароматической стабилизации). Эта работа демонстрирует, что между энергетическим, геометрическим и магнитным критериями ароматичности существует линейная зависимость и эта зависимость может быт расширена на антиароматические системы. Ароматические соединения, стабилизированные энергетически, показывают экзальтации диамагнитной восприимчивости и отрицательные анизатропии, а также выровненные длины связей. В противоположность, антиароматические системы дестабилизированы, показывают экзальтации парамагнитной восприимчивости и локализованные альтернирующие связи.

Некоторые авторы, включая Шлейера [81], в число критериев ароматичности включают реакционную способность, имея в основном в виду реакции электрофильного замещения экзо-планарных связей в органических планарных ароматических соединениях, тогда как реакции присоединения, по кратным связям и реакции нуклеофильного замещения мало характерны и могут протекать только в особых условиях. Однако, среди классов, обладающих ароматичностью, таких, например, как фуллерены, вообще нет возможности для реакций замещения. Критерий реакционной способности не применим ко многим типам систем, которые принято считать ароматическими. Не отвергая его полностью, следует его считать дополнительным к трём главным критериям, и он может быть использован для подтверждения ароматичности, как это имеет место в случае высокосимметричных членов серии $B_nH_n^{2-}$ [123]. Что касается пространственно-ароматических систем $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), то в отличие от планарных ароматических соединений для них характерны реакции замещения по экзо-полиэдрическим связям при сохранении борного остова, протекающие по нуклеофильному механизму. В них нет ароматического сопряжения в такой степени, в какой оно характерно для планарных ароматических систем, поскольку в отличие от электронобогатых π-систем органических ароматических соединений полиэдрические системы $B_nH_n^{2-}$ являются электрондефицитными, когда важную роль играют многоцентральные связи.

В [132,136,137,143,144,150-153] предложена концепция ароматичности циклических и полиэдрических структур на основе так называемой структурно-термодинамический модели (СТ-модель). Общеизвестно, что современное

состояние исследований в области теоретической неорганической химии и её составной части – теории валентности – является результатом как экспериментальных структурных, так и фундаментальных теоретических исследований с позиций квантовой механики. Вместе с тем многие химические явления чрезвычайно трудно понять, исходя только из основополагающих уравнений квантовой механики. И в последние 15-20 лет наблюдается смещение интересов исследователей от выработки концепции построения схем молекулярных и граничных орбиталей [89, 109, 111, 117, 124] к энергетическим аспектам. Проблема вычисления энергетических параметров особенно актуальна в современной химии сложных многокомпонентных молекулярных систем – трёхмерных кластеров, супрамолекулярных гетероструктур, наноструктур и т. д. Вопросы энергетики сложных молекулярных систем остаются во многом дискуссионными [125] за счёт отсутствия универсальных математических моделей описания взаимодействий. Поэтому теоретическая неорганическая химия расширяет арсенал эмпирических, полуэмпирических подходов и представлений на феноменологической основе. Несомненно, прогресс в области современной компьютерной техники и алгоритмов параллельных вычислений позволил как совершить огромный скачок в области прикладной квантовой химии, так и добиться существенного прогресса в развитии теоретической химии. Однако только увеличение расчётных мощностей не решает все проблемы в данной области. Положение «считать всё точнее и точнее» в рамках МО ЛКАО, ССП и неэмпирических расчётов не является панацеей для решения химических задач, особенно в случае сложных молекулярных систем. Необходимо совершенствование фундаментальных моделей взаимодействий. Один из путей преодоления трудностей в теоретической неорганической химии – применение традиционных корреляционных химических моделей, таких как модели количественной корреляции, энергия связи – порядок связи (ЭСПС), усилие связи (по Полингу), порядок связи – равновесное межъядерное расстояние и т. п. Использование структурных параметров в схеме теоретических термохимических вычислений способствует конструированию полуэмпирических моделей, с помощью которых можно эффективно определять энергии атом-атомных взаимодействий веществ, находящихся в различных состояниях. Новый структурно-термодинамический (структурно-термохимический) подход (СТ-модель) для установления корреляции между энергией связи и равновесным межъядерным расстоянием относится к такому типу приближений. Зная такую корреляцию, можно проводить полуколичественные исследования ароматичности сопряжённых и электрондефицитных циклических и полиэдрических гомо- и гетеросистем. Данный подход имеет ряд преимуществ перед вычислениями ab initio в приближении МО ЛКАО, так как содержит уравнения, которые относительно легко решаются с минимальной затратой времени. Основное уравнение СТ-модели связывает межъядерное расстояние R_e (AB) химической связи A-B со средней энергией этой связи для основного состояния рассматриваемой системы.

$\ln D_0(AB) = \chi(AB) + \gamma(AB) + \lambda(AB)$

$\chi(AB) = \chi(A) + \chi(B) \approx \chi^{di}(AB)e^{y}$; $y = (R_e - R_e^{di})/(R_e + R_e^{di})$

$$\gamma(AB) = \gamma(A) + \gamma(B); \quad \gamma(A) = \frac{R_o(A)}{R_e(AB)} - \frac{R_e(AB)}{R_o(A)}$$

$D_0^{di}(AB) = ke^{\lambda/(AB)}$, k=1эв

$$\lambda_{si} = \chi_{si}^{di}(AB) + \gamma(AB) = \sum_{ab}\chi_{si} + \sum_{ab}\gamma$$

$\chi_{si}(AB) = \chi_{si}(A) + \chi_{si}(B)$, где

$D_0(AB)$ – средняя энергия связи между атомами A и B;

$\chi(AB)$ – относительный химический потенциал, который близок к статистической электроотрицательности по Полингу;

$\chi(A)$ и $\chi(B)$ – относительные химические потенциалы атомов A и B, соответственно;

$\gamma(AB)$ – структурнозависимая составляющая λ_{si};

$\chi_{si}(A)$ и $\chi_{si}(B)$ – консервативные атомные составляющие χ_{si}, слабо зависящие от R_e, часто являются практически постоянными для одного типа связей. Предположение о постоянстве $\chi_{si}(A)$ и $\chi_{si}(B)$ в ряду сходных соединений (связей) позволяет использовать одно или несколько реперных соединений для определения χ_{si} с заданной точностью, которая определяется требованиями эксперимента. Величина χ_{si} может быть вычислена также теоретически, например, в рамках теории функционала электронной плотности по [143]:

$$\chi_{si} = \frac{\mu(A)}{\mu(Li)}, \text{ где } \mu = \left(\frac{dE}{dN}\right)_z$$

μ – химический потенциал атома в химической связи, когда заряд ядра z=const; E – полная электронная энергия; N – число электронов. Реперное значение $\chi_{si}(Li)=1$ для молекулы Li_2(г) в основном состоянии. По этой причине $\chi_{si}(Li)$ можно считать эталонной величиной при вычислении $\mu(A)$ по «экспериментальным» значениям относительного химического потенциала (ОХП) $\chi_{si}(A)$ или $\chi_{si}(AB)$ [151]. Значения $^AR_0 = R_{max}$ табулированы в [128]. Они получены решением уравнений Хартри-Фрока-Дирака. В работах используется только R_{max} для водорода ($^HR_0 = \alpha_0 = 0{,}529167$ Å) и бора ($^BR_0 = 0{,}8399$ Å). Экспериментальное значение $R_e(AB)$-равновесное межъядерное расстояние для связи A-B в рассматриваемом соединении; $R_e^{di}(AB)$ – экспериментальное значение равновесного межъядерного расстояния между атомами A и B в газообразной 2-атомной молекуле AB; R_0 – радиус максимальной электронной плотности, который находится из решения уравнения Шредингера с учётом релятивистских поправок для свободных атомов в основном состоянии (например, для атома водорода – это радиус Бора a_0). Энергии связи D_0^{AB} определяют термодинамические свойства соединений, в частности стандартные энтальпии образования соединений в растворе Δ_fH^0(aq), кристаллическом Δ_fH^0(тв.) и газообразном Δ_fH^0(г) состояниях. Если Δ_fH^0 измерены, то можно оценить точность расчета D_0^{AB}, решив обратную задачу. Базисное уравнение СТ-модели имеет частные случаи преобразования. Например, связевая энергоёмкость атома (θ_A) определяется уравнением

$$\ln\theta_A = 1/2\chi_{si}^{di}(AA) + \gamma(AA)$$

при $R_e = R_o$ значение $\gamma=0$, следовательно, связевая энергоёмкость атома будет

$$\theta_A = \exp[1/2\chi_{si}^{di}(AA)]$$

При $R_e >> R_o$ энергоёмкость стремится к 0. Анализ экспериментальных данных показал, что имеет место приближенное равенство:

$$\chi_{si}^{di}(AB) = \frac{R^x}{R_0} \approx \frac{na_0}{R_0}, \text{ где } a_0 = \frac{h^2}{mc^2}, \text{ радиус Бора.}$$

Полезным инструментом в интерпретации термохимических процессов является электроотрицательность ОХП (как понятие СТ-модели), характеризующая связевую энергоёмкость атомов и их способность к насыщению, вычисляется по экспериментальным данным $D_0(AA)$ и $R_e(AA)$ [153]. Энергетическая ёмкость атома равна сумме всех средних взаимодействий ($\Sigma_i D_{oii}$), которое может осуществлять атом, и определяется его способностью принимать или отдавать электрон для химической связи [13]. Полинг ввёл преобразование

$\chi_p(A) - \chi_p(B) = a \cdot 0{,}182[\Delta D(AB)]^{1/2} \approx a^1\sqrt{\Delta}$

$\Delta = \Delta D(AB) = D(AB) - [D(AA) - D(BB)]^{1/2}$

Дополнительно введена постоянная $a = 1/E^{1/2}$, и с её введением ЭО по Полингу становится безразмерной величиной. Все ЭО Полинга приводятся к единой статистической шкале с $\chi_p(Li) = 1{,}0$. В рамках СТ-модели можно оценить электроотрицательность (ЭО) атома в гомоатомной молекуле. Таким образом, СТ-модель связывает «энергетическую связевую ёмкость» атомов с геометрическими равновесными параметрами атомов и молекул. Относительные химические потенциалы, например, в 2-атомных молекулах A_2 определяются базисными уравнениями:

$$\chi_{si}^{di}(AA) = \ln D_0(AA) - 2\gamma(AA), \text{ где } \gamma(AA) = \frac{R_0^2(AA) - R_e^2(AA)}{R_0(AA) + R_e(AA)}$$

$\chi_{si}^{di}(AA) = 2\chi_{si}(A)$

Значения $R_0(A)$ вычислены квантово-механическими методами (Хартри-Фока-Дирака) и табулированы [128], относятся к свободному атому А в основном состоянии и соответствуют радиусу максимальной электронной плотности внешней оболочки. На рис. 3.26 приведены значения $\chi_{si}^{di}(AA)$, оценённые с использованием $R_0(A)$, вычисленного в рамках теории Декло [128]. Относительные химические потенциалы (ОХП) атома в молекулах (в газообразной фазе) и ЭО по Полингу (χ_p) и Сандерсу (χ_s) представлены на рис. 3.24.

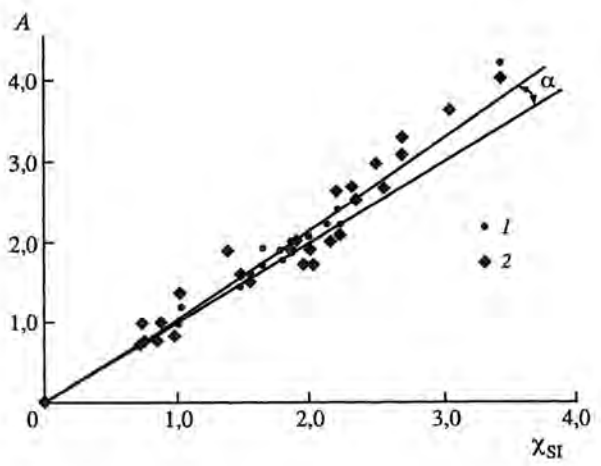


Рис. 3.24. Корреляция значений ОХП и стохастических ЭО по Полингу $\chi_p(A)$ *(1)* и абсолютных ЭО по Сандерсону χ_S *(2). α* – угол отклонения от линии 45°.

Итак, СТ-модель [123] даёт функцию распределения для A_2 (г) в виде уравнения:

$D_0(AA) = \overline{k}\, e^{-2\chi_{si}^{di}}\, e^{2\gamma} = \overline{k} e^{2\lambda}$

Результаты расчётов по этому уравнению удовлетворительно соответствуют опытным данным для равновесных и основных состояний газообразных молекул. На основе ранних классических [13, 129-131] и более поздних работ, проводившихся под руководством Шлейера [132], разработаны термодинамические подходы для количественной оценки энергии электронной и ароматической стабилизации, в основном на примере ароматических планарных состояний, в первую очередь бензола. СТ-модель использовалась для определения возможности существования планарных борсодержащих аналогов бензола [133]. Главная особенность атома бора по сравнению с углеродом состоит в том, что бор образует как классические Гайтлер-Лондоновские связи (например, BH_3), так и электронодефицитные связи (например, в полиэдрических бороводородах). В случае образования делокализованных 3-центровых 2-электронных связей атом бора стремится реализовать координационные числа 5, 6 и даже 7. Такая тенденция соответствует координационному типу стабилизации геометрической конфигурации, а именно высокому значению энергии связи на фрагмент BH в бороводородах [134]. Так, рассмотрена возможность существования планарного аналога $B_6H_6^{6-}$, вернее, геометрии анионов $B_6H_6^{-n}$ (n=2-6) изоэлектронной молекуле бензола C_6H_6. В литературе известно два подхода к возможному решению этой проблемы. Полиэдрическая молекула может превращаться в плоскую за счёт структурно-координационного изменения геометрии системы, которое рассмотрено в работе [133] на примере аниона $[C_2B_4H_4R_2]^{4-}$. Другой подход развит в исследованиях [135-137], предполагается, что образование планарных анионов $B_6H_6^{-n}$ (n=2-6) является экзотермическим процессом и может быть достигнуто за счёт высокой делокализации электронов в таких анионах. Шлейер выдвинул гипотезу о двойной ароматичности молекул и ионов с заполненными σ и π-электронами [135]. В рамках этой гипотезы термодинамическая стабильность таких плоских циклических фрагментов обусловлена участием не только π-, но и σ-электронов в суммарной ароматичности. Было показано, что в молекуле $Li_6B_6H_6$ ионы Li^+ расположены выше и ниже плоскости кольца. Для существования аниона $B_6H_6^{6-}$ необходимо, чтобы молекула B_6H_6 обладала большим сродством к шести электронам. Сопоставление экспериментальных значений электронного сродства A(эв) [138] показало, что атом бора имеет небольшое сродство к электрону; добавление трёх атомов водорода к бору уменьшает это сродство:

$A_{BH_3} = 0{,}038 < A_B = 0{,}2797 < A_{LiH} = 0{,}342 < A_{Li} = 0{,}618 < A_H < 0{,}754$

И, наконец, сродство атомов водорода к электрону больше, чем анионов бора, т. е. термодинамический процесс $B_6 + 6e = B_6^{6-}$ невыгодный. Для существования B_6^{6-} необходимо действие дополнительного стабилизирующего фактора. Одна из важнейших причин стабильности молекулы C_6H_6 и нестабильности иона $B_6H_6^{6-}$ заложена в электронной структуре свободных атомов B, H и C, в частности в значениях электронного сродства (в эв):

$A_B = 0{,}2797 < A_H = 0{,}754$, но $A_C = 1{,}262 > A_H = 0{,}754$

Большее электронное сродство A_C по сравнению с A_H способствует образованию π-электронной системы в C_6H_6, а большее значение A_H по сравнению с A_B препятствует её образованию в $B_6H_6^{6-}$ вследствие тенденции электронов локализоваться скорее на атомах водорода, чем на атомах бора. Отметим, что существует небольшое число многоатомных анионов со значением $n \leq 6$. Всё это показывает, что гипотетическая структура $B_6H_6^{6-}$ не является аналогом бензола. Это заложено в электронной структуре свободных атомов B, H и C и, в частности, в значениях электронного сродства (в эв): $A_в=0{,}2797<A_H=0{,}754$, но $A_C=1{,}262>A_H=0{,}754$.

Полиэдрические бороводородные системы, особенно кластерные анионы $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12), являются удобными модельными системами для изучения закономерностей пространственной (трёхмерной) ароматичности. Особенности пространственной ароматичности кластерных анионов $B_nH_n^{2-}$ обстоятельно исследованы во многих работах, в частности в [20, 39, 57, 60, 123, 138, 139 и др.]. Вместе с тем ни один метод не даёт исчерпывающей информации, позволяющей объяснить всё многообразие их свойств. Липском [20] предложил разделить электронную систему полиэдрических бороводородов на две подсистемы: каркасную (B_n) и экзо-полиэдрическую, что напоминает известное теоретико-групповое выделение σ- и π- электронных подсистем в планарных ароматических молекулах типа молекулы бензола. На основе информации об энергиях молекулярных орбиталей надёжно описаны каркасные связи B-B. Важной особенностью в распределении электронной плотности в *клозо*-бороводородных анионах является наличие большой доли валентного электронного заряда на гранях координационного полиэдра, составленного из атомов бора, и в центре этого полиэдра. Так, распределение электронной плотности в октаэдрическом анионе $B_6H_6^{2-}$ таковы, что электронная плотность на каждой тригональной грани октаэдра B_6 сосредоточена в основном в середине дельтаэдра, а эквивалентная ей часть электронной плотности сосредоточена также в центре октаэдра. С увеличением числа атомов бора в полиэдре наблюдается характерное изменение в распределении электронной плотности таким образом, что наибольшая её часть делокализируется снаружи B_n-полиэдра, образуя сферическую оболочку (рис. 3.4 и 3.5). В кластере B_{12} большая доля валентного электронного заряда находится в центре икосаэдра (рис. 3.6). Характер распределения электронной плотности в полиэдрических бороводородных анионах $B_nH_n^{2-}$ определяет их ароматические свойства [139, 143], а именно: чем выше степень делокализации электронов в кластере B_n, тем выше степень ароматичности. Степень делокализации и степень ароматичности можно описать на основе изучения энергетических (термодинамических) параметров кластеров. Именно это реализовано в работах [140-142]. Отметим, что ароматичность кластерных и трёхмерных определяется способностью каркасной электронной подсистемы к пространственной и поверхностной делокализации. Для определения пространственной ароматичности необходимо в полной электронной энергии выделить часть, обусловленную пространственной электронной делокализацией. Энергия резонанса (RE), отражающая эффект π-циклической или пространственной делокализации может быть определена, если найдена «модельная структура сравнения» [124, 142]. Энергия такой структуры должна отличаться от энергии данной

трёхмерной (циклической) только на вклад, обусловленный делокализацией электронов. Для π-циклических систем – это энергия резонанса Дьюара (R_oE) [144].

Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Энергию стабилизации $RE(B_{12}H_{12}^{2-})$ по СТ-модели [132,136,137,150] *клозо*-додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно вычислить, исходя из реакции

$B_{12}H_{12}^{2-} = B_6H_6^{2-} + B_6H_6$,

если принять в соответствии с результатами работы [141], что в октаэдрических бороводородах вклад сферической делокализации электрона в полную электронную энергию мал и в полиэдрических структурах присутствуют только σ-делокализованные электроны. С другой стороны, энергия стабилизации (SE) определяется как разность между теплотой образования $\Delta_fH_0^0$ и теплотой образования, рассчитанной по аддитивной схеме. В соответствии с вышеприведённой реакцией ароматическая структура распадается на неароматическую молекулу B_6H_6 и анион $B_6H_6^{2-}$. В таком случае в соответствии и СТ-моделью сферическая энергия стабилизации рассчитывается по уравнению:

$S_{sph.}E(B_{12}H_{12}^{2-}(r)) = \sum D_0(BB, BH; B_{12}H_{12}^{2-}) - \sum D_0(BB, BH; B_6H_6^{2-}) - \sum D_0(BB, BH; B_6H_6)$ Рассмотрим каждый член этого уравнения отдельно. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Используем параметры СТ-модели, которые определены нами в [140]. С $R_e(BB) = 1,78$ и $R_e(BH) = 1,209$ Å получены $D_0(BB) = 156,72$ и $D_0(BH) = 366,82$ кДж. Полная энергия взаимодействий для 30 связей BB и 12 связей BH равна:

$\sum D_0(BB, BH; B_{12}H_{12}^{2-}) = 9103,51$ кДж.

Анион $B_6H_6^{2-}$. С $R_e(BB) = 1,729$ и $R_e(BH) = 1,225$ Å [142] по СТ-модели получены $D_0(BB) = 181,95$ и $D_0(BH) = 344,06$ кДж. Отсюда:

$\sum D_0(BB, BH; B_6H_6^{2-}) = 4247,74$ кДж.

Удаление двух электронов с $B_6H_6^{2-}$ несколько изменяет равновесные межъядерные расстояния. Они становятся равными $R_e(BB) = 1,75$ и $R_e(BH) = 1,19$ Å. Эти данные получены в рамках вычисления ССП МО ЛКАО STO-3. Для этих значений R_e СТ-модель приводит к следующим результатам: $D_0(BB) = 171,07$ и $D_0(BH) = 396,03$ кДж и отсюда:

$\sum D_0(BB, BH; B_6H_6) = 4429,02$ кДж

Окончательное выражение для сферической энергии стабилизации иона $B_{12}H_{12}^{2-}$ получаем

$S_{sph.}E(B_{12}H_{12}^{2-}) = 426,75$ кДж.

Это значение $S_{sph.}E$ указывает на то, что мы имеем дело со сферической ароматической системой. Поскольку от каждого атома бора учитывается по два электрона, так как третий валентный электрон образует локализованную гайтлер-лондоновскую связь BH, вклад каждого каркасного делокализованного в энергию ароматической стабилизации составляет 426,75/24=17,78 кДж. Эта энергия сравнима с энергией циклической стабилизации в молекуле бензола в расчёте на один -электрон (15,4 кДж) [141]. СТ-модель позволяет выделить по энергии взаимодействия кластер B_{12} в анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ и найти для него энергию стабилизации. Для B_{12}- кластера имеем уравнение:

$S_{sph.}E(BB; B_{12}H_{12}^{2-}) = \sum D_0(BB; B_{12}H_{12}^{2-}) - \sum D_0(BB; B_6H_6^{2-}) - \sum D_0(BB; B_6H_6) = 465,36$ кДж

Энергия ароматической стабилизации на один электрон составляет 465,36/24=19,39 кДж.

Следует отметить, что оценки ароматической стабилизации для *клозо*-бороводородов, очевидно, выполнены с разной точностью, так как равновесные межъядерные расстояния для некоторых участвующих в реакциях диспропорционирования *клозо*-бороводородов недостаточно точно измерены экспериментально. Точность же квантовохимических оценок плохо контролируется. Однако с уверенностью можно утверждать, что анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ и каркасный кластер B_{12} обладаю т высокой степенью делокализации электронной плотности, что отождествляется с ароматическими свойствами, как в термодинамическом плане, так и в плане перераспределения электронной плотности при монозамещении по связи B-H [132].

Вопросы пространственной ароматичности и проистекающей из неё дополнительной стабилизации неразрывно связаны с общими представлениями об устойчивости анионов $B_nH_n^{2-}$. Целый комплекс структурных, физико-химических и химических свойств *клозо*-боратов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) указывает на уникальную стабильность полиэдрических бороводородных структур [1-12]. Так, кинетическая устойчивость соединений, определяемая скоростью протекания различных реакций, уменьшается в ряду.

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_6H_6^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_7H_7^{2-} \approx B_8H_8^{2-}$

Как видно, нет линейной связи между химической устойчивостью и числом атомов бора в полиэдрах $B_nH_n^{2-}$. Одним из важных факторов, определяющих устойчивость этих структур, является их высокая симметрия, отклонение от которой приводит к различию в распределении электронной плотности по борному остову и появлению неэквивалентных атомов бора, что, в свою очередь, ведёт к повышению реакционной способности. Так, если экзо-полиэдрические связи B-H в $B_{12}H_{12}^{2-}$ равноценны в реакциях замещения, то в $B_{10}H_{10}^{2-}$ реакционная способность аксиальных B-H связей выше по сравнению с экваториальными B-H связями. В кислотной среде у реакций замещения по связям B-H превалирует нуклеофильный характер, тогда как в нейтральных средах – нуклеофильное замещение, как в ароматических органических системах.

Проблема стабильности полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ получила определённое освещение с теоретической стороны, при этом основными параметрами стабильности в расчётах считались энергетические характеристики. Их анализ приведён в таблице 18 [43].

Таблица 18. Энергетический анализ полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12)

Анион	Энергия[1], а.е.	Энергия ядерного отталкивания	Кинетическая энергия	Энергия ядерного притяжения	Энергия электронного отталкивания	Вириал[2]
$B_6H_6^{2-}$	-151,292	153,617	153,224	-676,448	218,314	0,987
$B_7H_7^{2-}$	-176,623	205,765	178,781	-840,749	279,579	0,988
$B_8H_8^{2-}$	-201,901	261,579	204,099	-1012,058	344,479	0,989
$B_9H_9^{2-}$	-227,237	319,912	229,134	-1188,083	411,800	0,992
$B_{10}H_{10}^{2-}$	-252,538	392,369	254,613	-1392,439	492,868	0,992
$B_{11}H_{11}^{2-}$	-277,823	453,617	279,584	-1573,972	562,948	0,994
$B_{12}H_{12}^{2-}$	-303,314	538,173	304,597	-1801,763	655,608	0,996

1. Все энергии в атомных единицах 1а.е.=627,5 ккал/моль (полная молекулярная энергия)
2. Величина вириального отношения (-E/T), где T из теоремы о вириале (средняя полная кинетическая энергия).

Для определения стабильности полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ к окислению были рассчитаны средние энергии на каждую BH-группу в анионе и затем сравнили их со средней энергией BH-группы в $B_6H_6^{2-}$, как наименьшим анионом в этой серии.

Таблица19. Относительные энергии полиэдрических бороводородов

Анион	ВЗМО, эв	-E/n[1], эв	Δ^2
$B_6H_6^{2-}$	0,122	25,215	0
$B_7H_7^{2-}$	0,061	25,232	10,7
$B_8H_8^{2-}$	0,104	25,238	14,4
$B_9H_9^{2-}$	0,068	25,249	21,3
$B_{10}H_{10}^{2-}$	0,004	25,259	27,6
$B_{11}H_{11}^{2-}$	0,023	25,257	26,4
$B_{12}H_{12}^{2-}$	-0,077	25,276	38,3

1. Собственное значение ВЗМО в а. е.
2. Полная энергия, делённая на число атомов бора в атомном фрагменте.
3. $[E(B_6H_6^{2-})/6] - [E(B_6H_6^{2-})/n] = \Delta$ в ккал/моль

Например, BH-группа в $B_7H_7^{2-}$ более стабильна, чем BH-группа в $B_6H_6^{2-}$ на 10,7 кк/м, однако экспериментальные данные говорят об обратном. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ является самым стабильным на 38,3 кк/м. Самое интересное сравнение между $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$. Оно показывает, что BH-группа в $B_{11}H_{11}^{2-}$ менее стабильна, чем BH-группа в $B_{10}H_{10}^{2-}$. Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ – единственный в ряду $B_nH_n^{2-}$, не имеющий высокосимметричного замкнутого полиэдра; эта нестабильность появилась при этом сравнении.

В [51] приведено сравнение энергии ВЗМО с чувствительностью *клозо*-дианинов $B_nH_n^{2-}$ к окислению. Так как процессы окисления связаны с потерей электрона, то более положительные значения ВЗМО легче теряют электрон. Полярографические исследования указывают, что стабильность к окислению уменьшается в порядке

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} >> B_9H_9^{2-} > B_8H_8^{2-}$,

Однако качественные наблюдения окисления ионов в растворе дают порядок

$B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-} > B_6H_6^{2-} > B_9H_9^{2} \sim B_8H_8^{2-} > B_7H_7^{2-}$

Порядок в соответствии с расчётами PRDDO (табл. 19) следующий:

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_9H_9^{2-} \sim B_7H_7^{2-} > B_8H_8^{2-} > B_6H_6^{2-}$

Метод PRDDO не даёт корректного порядка для $B_6H_6^{2-}$, который слишком мал для стабилизации избыточного заряда при использовании минимального базиса для расчётов.

Окислительная стабильность, вероятно, в большей степени объясняется размером за исключением случаев, где особая стабильность связана с делокализованным (ароматическим) характером частицы, например, в $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Предсказание реакционной способности анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) менее трудн о, потому что за исключением $B_6H_6^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ в анионах имеются, по крайней мере, два различных места, как апикальное или экваториальное. Заряды на атомах бора в анионах $B_nH_n^{2-}$ уменьшаются от $B_6H_6^{2-}$ до

$B_{12}H_{12}^{2-}$ (от 0,23 е до 0,02 е, соответственно), а степень связывания находится примерно в интервале 0,250 до 0,849.

В соответствии с [73] устойчивость анионов $B_nH_n^{2-}$ убывает в ряду:

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_7H_7^{2-} > B_6H_6^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_8H_8^{2-}$

Из химии плоских сопряжённых систем известно, что удобным критерием относительной стабильности соединений является величина резонансной энергии, приходящейся на каждый π-электрон системы. В [57, 72] рассчитаны энергии делокализации $E_{дел.}$, приходящиеся на каждую грань полиэдрического остова. Соответствующие значения $E_{дел.}/(3n-6)$, где n-число атомов бора в остове, представлены в таблице 20.

Таблица 20. Окислительная устойчивость атомов $B_nH_n^{2-}$ [43, 57].

Анион	$E_{дел.}/(3n-6)$, β	Индекс валентных структур	ΔE, β	$E_{общ.}/n$, а.е.
$B_6H_6^{2-}$	0,1055	0,1881	2,000	25,215
$B_7H_7^{2-}$	0,0938	0,1301	2,000	25,232
$B_8H_8^{2-}$	0,0665	0,0753	1,000	25,238
$B_9H_9^{2-}$	0,0580	0,0860	0,732	25,249
$B_{10}H_{10}^{2-}$	0,0716	0,1161	1,414	25,259
$B_{11}H_{11}^{2-}$	0,0555	0,0669	0,824	25,257
$B_{12}H_{12}^{2-}$	0,0881	0,1060	2,000	25,276

Авторы [68] показали, что число валентных структур бороводородов непосредственно связано с устойчивостью данной молекулы. В соответствии с этим и по аналогии с ароматическими углеводородами был предложен [57, 72] так называемый индекс валентных структур (ИВС) – логарифм числа валентных структур данного полиэдра, делённый на число треугольных граней (дельтаэдров) борного остова. Его значения представлены в таблице 17 и определяют следующий ряд устойчивости $B_nH_n^{2-}$:

$B_6H_6^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_7H_7^{2-} > B_{12}H_{12}^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_8H_8^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-}$

Как ранее отмечалось, окислительно-восстановительную устойчивость полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) иногда определяют по величине разности (ΔE) между низшей свободной (НСМО) и высшей занятой (ВЗМО) молекулярной орбиталями. Первая энергия (НСМО) пропорциональна величине средства к электрону, а вторая (ВЗМО) – обратно пропорциональна потенциалу ионизации соединения. Поэтому устойчивость в процессах окисления-восстановления возрастает при увеличении разности ΔE (табл. 17). Эти данные дают следующий ряд окислительно-восстановительной устойчивости анионов.

$B_{12}H_{12}^{2-} \approx B_7H_7^{2-} \approx B_6H_6^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_8H_8^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_9H_9^{2-}$

В [51] оценены окислительная устойчивость анионов $B_nH_n^{2-}$ по величине энергии ВЗМО, рассчитанных в [57, 72].

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_7H_7^{2-} \approx B_6H_6^{2-} > B_8H_8^{2-}$

Энергии ВЗМО, рассчитанные в [43], дают другую последовательность уменьшения устойчивости анионов к окислению

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_7H_7^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_8H_8^{2-} > B_6H_6^{2-}$

Те же авторы предложили в качестве критерия устойчивости анионов $B_nH_n^{2-}$ величину общей электронной энергии, приходящейся на одну группу

ВН в анионе $B_nH_n^{2-}$: $E_{общ.}/n$ (n – число атомов бора в остове, совпадающее с числом групп ВН). По такому параметру устойчивость анионов должна уменьшаться в следующей последовательности:

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_8H_8^{2-} > B_7H_7^{2-} > B_6H_6^{2-}$

Выяснить, какой же из перечисленных рядов устойчивости полиэдрических бороводородных анионов соответствует действительности, из имеющихся экспериментальных данных трудно.

Полярографические данные, полученные в одинаковых условиях для анионов $B_6H_6^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ [17] и $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ [172], позволяют по устойчивости и электрохимическому окислению расположить анионы следующим образом:

$B_8H_8^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_6H_6^{2-}$; $B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-}$

Уменьшение устойчивости полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ к химическому окислению можно проследить по поведению их серебряных солей: если соли $Ag_2B_{12}H_{12}$, $Ag_2B_{11}H_{11}$, $Ag_2B_{10}H_{10}$ довольно устойчивы, то серебряные соли с анионами $B_9H_9^{2-}$, $B_6H_6^{2-}$, разлагаются при небольшом нагревании, а $Ag_2B_8H_8$ вообще не образуется [172].

Данные по гидролизу солей анионов $B_nH_n^{2-}$ указывают на уменьшение устойчивости к кислотному гидролизу в водных растворах [26] в ряду

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} >> B_{11}H_{11}^{2-} > B_9H_9^{2-} \approx B_8H_8^{2-} \approx B_6H_6^{2-} > B_7H_7^{2-}$

Причину авторы объясняют уменьшением резонансной энергии, увеличением зарядной плотности на один атом бора, ростом гидридного характера атомов водорода и более низкими координационными числами атомов бора.

Стабильность полиэдрических бороводородных анионов $B_nH_n^{2-}$, особенно гидролитическая, в значительной степени обусловлена кинетическими факторами. В [174] исследован окислительно-восстановительный процесс между $B_{10}H_{10}^{2-}$ и перманганатом калия в разбавленном водном растворе методом калориметрии и в результате определена стандартная энтальпия образования водного полиэдрического аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ (aq) при 25^0C, равная +22±5 ккал/моль. Этот результат и некоторые полуэмпирические схемы были использованы для оценки стандартной энтальпии образования $B_{12}H_{12}^{2-}$ (aq): +11±10 ккал/моль. Соответственно стандартные энтропии этих ионов при 25^0C оценены как 60±4 и 62±4 кал/град$^{-1}$ для $B_{10}H_{10}^{2-}$ (aq) и $B_{12}H_{12}^{2-}$ (aq). Стандартные свободные энергии образования ΔG^0_{298} для этих анионов равны 65±5 и 63±10 ккал/моль. Это показывает, очевидно, что стабильность этих полиэдрических анионов в большей степени кинетическая, чем термодинамическая. Стабильные анионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ растворяются в воде без разложения и могут существовать в водных растворах длительное время. В [21] исследована принципиальная возможность разложения ионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ водой в присутствие гетерогенных катализаторов в интервале температур 323-363 К при pH=0-8. В качестве катализаторов использовали соединения переходных металлов. Процессы каталитического разложения $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно выразить уравнением:

$B_{10}H_{10}^{2-} + 32H_2O \rightarrow 2[B(OH)_4]^- + 8H_3BO_3 + 21H_2$

$B_{12}H_{12}^{2-} + 38H_2O \rightarrow 2[B(OH)_4]^- + 10H_3BO_3 + 25H_2$

Скорость разложения аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в одинаковых условиях выше, чем аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, и увеличивается при повышении кислотности среды.

Клозо-бораны с объёмными однозарядными катионами малорастворимы в воде. Такие соединения легко выделяются, очищаются и могут использоваться в аналитических целях. В качестве таких катионов могут быть: Cs^+, Tl^+, R_4N^+, R_4P^+, R_3S^+ и т.п. В качестве R могут выступать CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и более сложные органические фрагменты. Как правило, растворимость соединений с $B_nH_n^{2-}$ уменьшается с увеличением n. Кроме того, *клозо*-бораты лучше растворимы в кислых водных растворах, чем в основных, что сходно с растворимостью солей с двухосновными анионами типа SO_4^{2-}, CO_2^{2-} [175]. Небольшие однозарядные катионы и большинство двухзарядных катионов типа Ba^{2+}, Ca^{2+} образуют растворимые в воде *клозо*-бораты и выделяются в форме гидратов. При замене молекул воды в координационной сфере на другие лиганды основного типа (например, NH_3 или амины) растворимость *клозо*-боратов в воде заметно уменьшается. *Клозо*-бораты с катионами, обладающими сильными поляризационными свойствами, такие как Ag^+, Cu^{2+} и Hg^{2+} образуют малорастворимые в воде *клозо*-бораты без признаков восстановления до металла, несмотря на то, что восстановление серебра является диагностическим тестом на наличие связи B-H в гидридах бора. Во-вторых, как отмечалось ранее, спектроскопические и рентгеноструктурные данные показывают в этих соединениях значительно и локальное (с потерей симметрии) взаимодействие между катионом и *клозо*-анионом, причём этот эффект увеличивается с ростом n в $B_nH_n^{2-}$.

Все полиэдрические системы $B_nH_n^{2-}$ имеют большой восстановительный потенциал – все анионы устойчивы к процессам восстановления. Значительную роль в окислительно-восстановительных процессах играют кинетические факторы, что и вносит определённые изменения в закономерности изменения их реакционной способности.

Расчёты реакционной способности полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ менее сложны, чем расчёты их стабильности, так как за исключением высокосимметричных анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$ в серии анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) всегда имеются две различные позиции – апикальная (вершинная) и экваториальная [51, 123]. Для этих молекул электрофильная атака должна происходить по апикальным атомам бора раньше, чем по экваториальным. Эти прогнозы основаны на критерии собственных значений и критерии групповых зарядов. Так, для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ ожидаемый порядок электрофильной атаки таков: B(2) > B(8) ≈ B(4) ≈ B(10) ≈ B(1). Для этого аниона установлено, что нуклеофильная атака будет иметь место при апикальных атомах бора в отличие от других членов этой серии. Для $B_{10}H_{10}^{2-}$ экспериментальные данные [158, 123] указывают, что место электрофильной атаки может определяться не только зарядом, но и другими факторами, например гидроксиламинсульфоновая кислота даёт только экваториально замещённые продукты вместо апикально замещённых. Имеется одно исключение для нуклеофильного замещения в экваториальные позиции кислотно-катализируемое взаимодействие $B_{10}H_{10}^{2-}$ с ацетонитрилом, которое тоже может протекать по другому механизму.

Любые из этих предсказаний являются относительными, так как для рассматриваемых анионов имеются положительные собственные значения при уровне минимального базисного ряда, за исключением $B_{12}H_{12}^{2-}$. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$

из-за наличия большого числа центров может легче стабилизировать свой избыточный отрицательный заряд, и таким образом, все собственные значения связаны. Стабильность к окислению в большой степени обусловлена размерами аниона. Можно отметить также, что расчётные методы не дают правильного порядка в стабильности для аниона $B_6H_6^{2-}$, который слишком мал, чтобы стабилизировать заряд при использовании только минимального базисного ряда. Несмотря на электрондефицитный характер химических связей, термостабильность анионов $B_nH_n^{2-}$ довольно велика (по сравнению с другими гидридами бора), и, например, для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ она достигает 800^0 (для катионов щелочных металлов) и уменьшается примерно в таком же порядке:

$B_{12}H_{12}^{2-} > B_{10}H_{10}^{2-} > B_6H_6^{2-} > B_{11}H_{11}^{2-} > B_9H_9^{2-} > B_7H_7^{2-} > B_8H_8^{2-}$

Додекаборатный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ является наиболее кинетически и термически стабильным в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Процессы термического разложения остальных полиэдрических структур этого ряда приводят, главным образом, к его образованию. Термоокислительная деструкция полиэдрических структур $B_nH_n^{2-}$ протекает при более низких температурах, чем в инертной атмосфере. Анионы $B_nH_n^{2-}$ имеют строго фиксированную «жёсткую» геометрию, которая не изменяется при переходе солей из конденсированного состояния в раствор с изменением температуры или полярности растворителя. Внутримолекулярные перегруппировки зафиксированы лишь для анионов $B_8H_8^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$. Для аниона $B_8H_8^{2-}$ установлено наличие двух политопных форм с симметрией D_{2d} и C_{2v} с небольшим энергетическим барьером перехода (~ 2,6 ккал/моль) [56, 176, 177]. Заключение основано на результатах ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Между этим переходом $D_{2d} \leftrightarrow C_{2v}$ существует интермедиат D_{4d}. В [176] рассмотрены основные характеристики восьмивершинных полиэдров класса додекаэдров и их взаимопревращения. Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ ещё более склонен к перегруппировкам. Результаты ^{11}B ЯМР-спектров можно трактовать так, что $B_{11}H_{11}^{2-}$ – закрытый октадодекаэдр, в котором 11-й атом бора связан с шестью эквивалентными атомами бора (симметрия C_{2v}). Альтернативно анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ может быть описан как открытый икосаэдрический фрагмент с симметрией C_{5v}. В этой структуре уникальный атом бора располагается на пятерной оси напротив иокосаэдрической «дыры» [26, 28, 56, 68, 171, 177-179].

Расчёты термодинамических параметров *клозо*-бороводородов дали положительные значения изобарно-изотермических потенциалов образования как для высшего, так и для низшего члена ряда $B_nH_n^{2-}$. По-видимому, перечисленные кинетические особенности замкнутых борных остовов лежат в основе самого существования полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12). Вместе с тем с изменением физико-химических свойств в рядах солей полиэдрических бороводородных анионов наблюдаются одинаковые закономерности, обусловленные однотипным характером химической связи в них. Сочетание индивидуальных особенностей каждого полиэдрического бороводородного аниона с сохранением общих, характерных для всего ряда $B_nH_n^{2-}$ признаков расширяет возможность использования полученных соединений в различных областях химии и материаловедения.

ЛИТЕРАТУРА к главе 3

1. *N.N. Greenwood,* Boron, Pergamon Press Oxford, 327 pp., 1975;
2. *Н. Гринвуд, А. Эршо,* Химия элементов в 2-х т. Пер. с англ. М. БИНОМ, лаборатория знаний, т. 1, с. 139-208, 2008.
3. *Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко,* Бор, его соединения и сплавы, изд. АН УССР, 589 с. 1960.
4. *Matkovich,* (Ed) Boron and Refractory Borides. Springer-Verlag, Berlin, 656 pp., 1977.
5. *Gmelin,* Handbook of Inorganic Chemistry Boron, Supplement, vol. 2 Elemental Boron, Boron Carbides, 242 pp., 1981.
6. CRS Handbook of Chemistry and Physics 87th Edition Ed. D.R. Lide Taylor and Francis: CRC Press, 977 pp., 2007.
7. *A. Stock,* Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1933.
8. *J.S. Kasper, C.M. Lucht, D. Harker,* Acta Crystallogr., vol. 3, p. 436, 1950.
9. *K. Hedberg, V. Schomaker,* JACS, vol. 73, p. 1482, 1951.
10. *W.J. Dulmage, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 73, p. 3539, 1951.
11. *N.V. Sidgvick,* The Electronic Theory of Valence, Oxford, 1927.
12. *L. Pauling,* the Nature of the Chemical Bond, Cornel University Press, Ithaca, N.Y., 367 pp., 1960; Л. Полинг, Природа химической связи, М. Госхимиздат, 1947.
13. *L. Pauling,* JACS, vol. 53, p. 3225, 1931; J. Phys. Chem., vol. 4, p. 673, 1936.
14. *K.S. Pitzer,* JACS, vol. 67, p. 1126, 1945.
15. *Б.В. Некрасов,* ЖОХ, т. 10, с. 1021, 1940.
16. *Б.В. Некрасов, В.В. Штуцер,* ЖОХ, т. 18, с. 832, 1948.
17. *H.C. Longuet-Higgins, J. Chem.* Phys., vol. 46, p. 268, 1949.
18. *H.C. Longuet-Higgins, J. Roy.* Inst. Chem., vol. 77, p. 179, 1953.
19. *W.N. Eberhardt, B. Jr. Crawford, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 22, p. 989, 1954.
20. *W.N. Lipscomb,* Boron Hydrides, Benjamin, N.Y., 275 pp., 1963.
21. *R.E. Dickerson, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 27, p. 212, 1957.
22. *Б.М. Михайлов,* Химия бороводородов, изд. М. Наука, 520с., 1967.
23. *W.N. Lipscomb,* Advan. Inorg. Chem. Radiochem., vol. 1, p. 117, 1959.
24. *J. Wunderlich, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 82, p. 4427, 1960.
25. *R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 1779, 1962.
26. *F. Klanberg, E.L.Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 5, p. 1955, 1966.
27. а) *R.E. Williams,* Inorg. Chem., vol. 10, p. 210, 1971.

    б) *M.A. Fox, K. Wade,* Boron Chemistry the Beginning of the 21st Century M., p.17, 2003; Chem. Rev., vol. 92, p. 177, 1992; Adv. Inorg. Chem. Radiochem., vol. 18, p. 67, 1976.
28. *L.J. Guggenberger, E.L.Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 6, p. 1271, 1967.
29. *J.L. Boone,* JACS, vol. 86, p. 5036, 1964.
30. Electron Deficient Boron and Carbon Clusters, G.A. Olah, R. Wade, R.E. Williams, Eds. J. Wiley, Sons, N.Y., 1991.
31. *М. Асанов, В. Барановский, В. Расин,* Дискретная математика. Графы, матроиды, алгоритмы, 3-е изд. Ижевск, НИЦ ”РХД” с. 104-107, 2001.
32. *K. Wade,* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., vol. 18, p. 1, 1976; Chem. Commun., p. 792, 1971.
33. *R.W. Rudolph,* Acc. Chem. Res., vol. 9, p. 446, 1976.
34. *R.W. Rudilph, W.R. Pretzer,* Inorg. Chem., vol. 11, p. 1972, 1974.
35. *D.R.P. Mingos,*Adv. Organometal. Chem., vol. 15, p. 1, 1977; Acc. Chem. Res., vol. 17, p. 311, 1984.

36. *W.N. Lipscomb, A.R. Pitochelli, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 81, p. 5833, 1959.
37. *M.M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, P.D. Pancharatna, E.D. Jemmis,* Inorg. Chem., vol. 42, p. 4650, 2003.
38. *W.N. Lipscomb,* In: Boron Hydride Chemistry; E.L. Muetterties Ed. Academic Press, N.Y., p. 30, 1975.
39. *R. Hoffmann, P. Hoffmann,* JACS, vol. 98, p. 1729, 1976.
40. *R. Hoffmann,* Angew. Chem., vol. 21, p. 711, 1982.
41. *R. Hoffmann, J.M. Howell, A.R. Rossi,* JACS, vol. 98, p. 2484, 1976.
42. *R.E. Williams, F. Gehard, JACS, vol. 87, p. 5313, 1965; R.E. Williams,* Chem. Rev., vol. 92, p. 177, 1992; Adv. Inorg. Radiochem., vol. 18, p. 67, 1976; Chem. Rev., vol. 92, p. 177, 1992; Inorg. Chem., vol.10, p. 210, 1971.
43. *J.J. Ott, B.M. Gimarc,* J. Comput. Chem., vol. 7, p. 673, 1986.; JACS, vol. 112, p. 2597, 1990; J. Comput. Chem. vol. 10, p. 14, 1988.
44. *W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt et al,* J. Solid State Chem., vol. 133, p. 59, 1997.
45. *D.A. Dixon, D.A. Kleier, T.A. Halgren, J.H. Holl, W.H. Lipscomb,* JACS, vol. 99, p. 6226, 1977.
46. *O'Neill, K. Wade,* Polyhedron, vol. 3, p. 199, 1984.
47. *J.A. Morrison,* Chem. Rev., vol. 91, p. 35, 1991.
48. *J.R. Bowser, A. Bonny, J.R. Pipal, R.N. Grimes,* JACS, vol. 101, p. 6229, 1979.
49. *R.J Gillespie, W.W. Porterfield, K. Wade,* Polyhedron, vol. 6, p. 2129, 1987.
50. а) *E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer,* JACS, vol. 104, p. 4781, 1982;
б) *E.D. Jemmis,E.G. Jayasree, P. Parameswaran,* Chem. Soc. Rev., vol. 35, p. 157, 2006;
в) *E.D. Jemmis,E.G. Jayasree,* Acc. Chem. Ses. vol. 36, p. 816, 2003;
г) *E.D. Jemmis,* Inorg. Chem., vol. 42, p. 4650, 2003.
д) *E.D. Jemmis, M.M. Balakrishnaranjan and P.D. Pancharatna,* Chem. Rev., vol. 102, p. 93, 2002; JACS, vol. 123, p. 4313, 2001.
е) *E.D. Jemmis, P.N.V. Pavankumar,* Indian Acad. Sci. Chem., vol. 93, p. 479, 1984.
ж) *E.D. Jemmis, M.M. Balakrishnaranjan,* Bull. Mater. Sci., vol. 22, p. 101, 1999.
з) *M.M. Balakrishnaranjan, E.D. Jemmis,* JACS, vol. 122, p. 4516, 2000.
и) *E.D. Jemmis, G. Subramanian, I.M. Srivastava, S.R. Gadre, J. Phys.* Chem., vol. 93, p. 479, 1984.
51. *E.D. Jemmis,* JACS, vol. 104, p. 7017, 1982.
52. *E.D. Jemmis, G. Subramanian, L. Radom,* JACS, vol. 114, p. 1481, 1992.
53. *E.D. Jemmis, B. Kiran, D. Coffey,* Ir. Chem. Ber., vol. 130, p. 1147, 1997.
54. *J.L. Hoard, R.E. Hughes,* Chemistry of Boron and its Compounds. Ed. E.L. Muetterties, N.Y., Wiley, 1967.
55. Химические приложения топологии и теории графов, перевод с английского под ред. Р. Кинга, М. Мир, 1987.
56. *R.B. King,* Inorg. Chimica Acta, vol. 198-200, p. 841, 1992; Chem. Rev., vol. 101, p. 119, 2001.
57. *R.B. King, D.H. Rouvray,* JACS, vol. 99, p. 7834, 1977.
58. *Zh. Chen, R.B. King,* Chem. Rev.,vol. 105, p. 3613, 2005.
59. *G. Poija,* ActaMathematica, vol. 68, p. 145, 1937.
60. *А. Терней,* Современная органическая химия, т. 1, пер. с анг., М. Мир, 1981.
61. W.N. Lipscomb, Science, vol. 196, p. 1047, 1977; vol. 153, p. 373, 1966; Acc. Chem. Res., vol. 6, p. 257, 1973.
62. *J. Aihara,* JACS, vol. 98, p. 275; 6840, 1976; vol. 99, p. 2048, 1977; vol. 100, p. 3399, 1978; J. Org. Chem., vol. 41, p. 2488, 1976; Bull. Chem. Soc. Jpn. vol. 50, p. 2010, 1977; vol. 52, p. 2202, 1979.

63. *J. Aihara, S. Takata,* J. Chem. Soc. Perkin Trans., vol. 2, p. 65, 1994.
64. *J.Aihara, H. Kanno, T. Ihido,* JACS,vol. 127, p. 13324, 2005.
65. *M.J.S. Dewar,* Localization and Delocalization, Moder Models of Bonding and Delocalization Ed. J.F. Liebman and A. Greenberg, L. Wiley, 1988.
66. *S.F.A. Kettle, V. Tomlison,* Theor. Chim. Acta, p.175, 1969.
67. *S.F.A. Kettle, V. Tomlison,* J. Chem. Soc. A., p. 2002, 1969; p. 2007, 1969.
68. *H. Hosoya,* Bull. Chem. Soc. Jpn. vol. 44, p. 2332 1971; Theor. Chim. Acta, vol. 26, p. 215, 1972.
69. *K. Wade,* Chem Ber., vol. 11, p. 177, 1975;
70. *E.L. Muetterties, W.N. Knoth,* Polyhedral Boranes, Marcel Dekker, N.Y., 1968.
71. *B.A. Hess, L.J. Schaad,* JACS, vol. 93, p. 305;1971; vol. 95, p. 3907, 1973; J. Org. Chem., vol. 36, p. 3418, 1971; J. Chem. Educ., vol. 51, p. 649, 1974.
72. *B.A. Hess, L.J. Schaad, C.W. Holyoke,* Tetrahedron, vol. 28, p. 3657, 5299, 1972; vol. 31, p. 295, 1975.
73. *D. Gremer,* Tetrahedron, vol. 44, p. 7427, 1988.
74. *I.R. Epstein, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 10, p. 1921, 1971.
75. *W.H. Eberhardt, D.Ir. Crawford, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 22, p. 989, 1954.
76. *E.L. Muetterties, W.N. Knoth,*Chem. Eng. News. vol. 44, p. 88, 1966.
77. *J. Aihara, J. Mol.* Struct., vol. 311, p. 1, 1994; vol. 532, p. 95, 2000.
78. *R. Hoffmann, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 36, p. 3489, 1962; vol. 36, p. 2179, 1962.
79. *Hoffmann, Y.M. Gouterman,* J. Chem. Phys., vol. 36, p. 2189, 1962.
80. *D.K. Armstrong, P.G. Perkins, J.P. Stewart,* J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 838, 1973; p. 627, 1973.
81. *K. Wade,* Electron Deficient Boron and Carbon Clusters/Eds. G.A. Oloh, R. Wade, R.E. Williams, N.Y., Wiley, 1991.
82. *R.E. Williams, J.W. Bausch,* Boron Chemistry et al Beginnig of the 21th Century Ed. Yu.N. Bubnov, p. 3, 2003.
83. *W. J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople,* Ab'Inito Molecular Orbital Theory N.Y., Wiley, 1986.
84. *R.J. Wiersema, M.F. Howthorne,* JACS, vol. 96, p. 761, 1974.
85. *J.H. Hall, D.A. Dixon, D. Kieier et al.,* JACS, vol. 97, p. 4202, 1975.
86. *В.Д. Юматов, Е.А. Ильинчик, В.В. Волков,* Успехи химии, т. 72, с. 1157, 2003.
87. *E. Hückel, Z. Physik,* vol. 70, p. 204; vol. 72, p. 310 1931.
88. *P.v.R. Schleyer, H. Jiao,* Pure and Appl. Chem., vol. 68, p. 209, 1996.
89. *F. Bernardi, A. Buttoni, A. Venturini,* J. Mol. Struct (Theochem.), vol. 163, p. 173, 1988.
90. *N. Cohen, S.W. Benson,* Chem. Rev., vol. 93, p. 2419, 1993.
91. *J.A. Pople,* J. Chem. Phys., vol. 24, p. 1111, 1956.
92. *J.A. Pople, Untch,* JACS, vol. 88, p. 4811, 1966.
93. *R.C. Benson,W.H. Flygare,* JACS, vol. 92, p. 7523, 1970.
94. *D.H. Hutter, W.H. Flygare,* Top. Curr. Chem., vol. 63, p. 89, 1976.
95. *T.G. Schamlz, T.D. Gierke, P. Beak, W.H. Flygare,* Tetrahedron Lett, vol. 33, p. 2885, 1974.
96. *H.J. Dauben, Jr. J.D. Wilson, J.L. Laity* "Diamagnetic Susceptibility Exaltation as Criterion of Aromaticity" in Nonbensenoid Aromatics, Snyder (Ed), v. 2, Academic Press, N.Y., 1971; J. Am. Chem. Soc., vol. 90, p. 811, 1968.
97. *P.v.R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld,* JACS, vol. 118, p. 6317, 1996; vol. 118, p. 9988, 1996.

98. *P.v.R. Schleyer, K. Najafian, A.M. Mebel,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 6765, 1998.
99. *P.v.R. Schleyer, K. Najafian,* Borane, Carborane, Carbocation Continuum. Ed. J. Casanova, N.Y., Wiley, 1998.
100. *K. Najafian, P.v.R. Schleyer, T. Tidwell,* Inorg. Chem., vol. 42, p. 4190, 2003.
101. *P.v.R. Schleyer, M. Manoharan, Z.X. Wang,* Org. Lett., vol. 3, p. 2465, 2001.
102. *P.v.R. Schleyer,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1115, 2001; vol. 105, p. 3842, 2005.
103. *T.G.Schmalz, C.L. Norris, W.N. Flygare,* JACS, vol. 95, p. 7961, 1973.
104. *W.N. Flygare,* Chem. Rev., vol. 74, p. 653, 1974.
105. *A.A. Bother-By, J.A. Pople, Rev. Phys.* Chem., vol. 16, p. 43, 1965.
106. *K.E. Calderbank, J.A. Calvert, P.B. Lukins,* G.L.D. Ritchie, Australian J. Chem., vol. 34, p. 1835, 1981.
107. *P.C.M. Ziji, B.H. Ruessink, J. Baltuis, C. MacLean,* Acc. Chem. Res. 17, p. 172, 1984.
108. *J. Hoaran,* In: Localization and Delocalization in Quantum Chemistry. O. Chalvet, R. Dandel et al (Eds) vol. 1, Reidel Dordrecht, 1975.
109. *P.W. Selwood,* Magnetochemistry, Interscience, N.Y., 1956.
110. *H. Haberditzl,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 5, p. 288, 1966.
111. *B. Maoche, J. Gayoso, O. Ouamerali,* Rev. Roum. Chem., vol. 29, p. 613, 1984.
112. *H.F. Hameka,* J. Chem. Phys., vol. 34, p. 1966, 1961.
113. *A.H. Stollenwek, B. Kanellakopulos, H. Vogler et al.,* J. Mol. Struct. TEOCHEM., vol. 102, p. 377, 1983.
114. *L. Salem.* The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Benjamin, N.Y., 1966.
115. *M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al,* Gaussian 94, Revision B.2, Gaussian Inc. Pittsburg, Pa, 1995.
116. *P.v.R. Schleyer, K. Najafian,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 3454, 1998.
117. *A.P. Scott, L. Radom, J. Phys.* Chem., vol. 100, p. 16502, 1996.
118. *D. Levis, D. Peters,* Fact and Theories of Aromaticity, Macmillan, London, 1975.
119. *D. Lloyd,* None-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1984.
120. *P.J. Garrat,* Aromaticity, Wiley, N.Y., 1984.
121. *D. Lloyd, D.R. Marshall,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 11, p. 404, 1972.
122. *P. George, C.W. Bock, M. Trochtman,* J. Chem. Educ., vol. 61, p. 225, 1984.
123. *A. Streitwieser,* Molecular Orbital Theory of Organic Chemists, Wiley, N.Y., 1961.
124. *J.S. Dewar, G.J. Gleicher,* JACS, vol. 87, p. 692, 1965.
125. *J.S. Dewar, A.J. Harget, Trinajstič,*JACS, vol. 91, p. 6321, 1969.
126. *N. Trinajstić,* Hückel Theory and Topology in Semi empirical Methods of Electronic Structure Calculation Part A (Segal G.A. Ed.) Plenum Press, N.Y., p. 1, 1977.
127. *I. Gutman, O.E. Polansky,* Mathematical Concepts in Organic Chemistry, Springer- Verlog, Berlin, 1986.
128. *N. Trinajstić,* Chemical Graph Theory, CRC Press, Boca Raton Fl, 1983.
129. *W.C. Herndon,* J. Org. Chem., vol. 46, p. 2119, 1981;JACS, vol. 96, p. 2404, 1973; Isr. I. Chem., vol. 20, p. 270, 1980.
130. *R.C. Haddon,* JACS, vol. 101, p. 1722, 1978.
131. *A.R. Katritzky, P. Barczynskc, G. Masummara et al,* JACS, vol. 111, p. 7, 1989.
132. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука, 468 с., 2009.
133. *V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, B.Ya. Simkin,* Aromaticity and Antiaromaticity, Wiley-Interscience, N.Y., 1994.
134. *Р. Бейдер.* Атомы в молекулах. Квантовая теория, пер. с англ., М. Мир, 2001.

135. *А.Л. Ивановский,* Квантовая химия в материаловедении. Екатеринбург, Уро РАН, 1999.
136. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 48, с. 97, 2003.
137. *С.П. Ионов, В.П. Орловский,* Докл. АН, т. 327, с. 521, 1992.
138. *I.P. Desclaux,* Atom Data and Nucl. Data Tables, vol. 12, p. 315, 1973.
139. *L. Pauling,* JACS, vol. 69, p. 541, 1947.
140. *M.J.S. Dewar, W. Thiel,* JACS, vol. 99, p. 4899, 1977.
141. *М. Дьюар,* Теория молекулярных орбиталей в органической химии, М. Мир, 1972.
142. *P.v.R. Schleyer,* M.J.S. Dewar, JACS, vol. 97, p. 3400, 1975.
143. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 26, с. 243, 2000; Журн. неорган. химии, т. 52, с. , 2007.
144. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 24, с. 11, 1998.
145. *P.v.R. Schleyer, L.-S.Wang et al,* JACS, vol. 126, p. 430, 2004; vol. 125, p. 5507, 2003; Not. Mat. vol. 2, p. 827, 2003.
146. *P.v.R. Schleyer, A.I. Boldyrev, L.-S. Wang et al,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. vol. 42, p. 6004, 2003.
147. *A.I. Boldyrev, I.N. Alexandrova et al.,* JACS, vol. 125, p. 1078, 2003.
148. *J.C. Rienstra-Kiracofe, G.C. Tchumper, H.F. Schafer,* Chem. Rev., vol. 102, p. 231, 2002.
149. *К.А. Солнцев, А.М. Мебель, Н.А. Вотинова, К*оординац. химия, т. 18, с. 340, 1992.
150. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов,* Координац. химия, т. 25, с. 670, 1999.
151. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 21, с. 883, 1995; т. 24, с. 896, 1998.
152. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов,* Координац. химия, т. 25, с. 738, 1999.
153. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов, М.В. Мотякин,* Координац. химия, т. 24, с. 729, 1998.
154. *С.П. Ионов, А.С. Алиханян, В.П. Орловский,* Докл. АН, т. 325, с. 979, 1992.
155. *P. Laszlo,* Angew. Chem. Inter. Ed., vol. 39, p. 2071, 2000.
156. *L. Pauling,* J. Am. Chem. Soc., vol. 51, p. 26, 1929.
157. *F.A. Cotton,* Chemical Applications of Croup. Theory Wiley, N.Y., 1971.
158. *R.B. King, A.J.W. Duijvestijn,* Inorg. Chim. Acta, vol. 178, p. 55, 1990.
159. *F. Klanberg, E.L. Muetterties,* Inorg. Chim.,vol. 5, p. 1955, 1966.
160. *Харри Фрэнк,* Теория графов пер. с анг. п/р Г.П. Гаврилова изд. 2-е УРСС, М., 2003.
161. *R.J. Wilson,* Introduction to Graph Theory, Oliver and Boyd, Edinburg, 1972.
162. *R.B. King in R.B. King (Ed)* Chemical Applications of Topology and Craph Theory. Elsevier, Amsterdam, 1983.
163. *R.B. King in J.F. Liebman and A. Greenberg (Eds.).* Molecular Structure and Energetics, Verlag Chemice, Deerfield Beach, Fl, 1986.
164. *R.B. King,* J. Comput. Chem., vol. 8, p. 341, 1987.
165. *A.J. Stone,* Polyhedron, vol. 3, p. 1299, 1984.
166. *A.J. Stone, D. Wales,* Mol. Phys., vol. 61, p. 747, 1987.
167. *R.J. Johnson, D.M.P. Mingos,* Polyhedron, vol. 5, p. 2059, 1986.
168. *J.L. Hoard, R.E. Hughes In:* The Chemistry of Boron and its Compounds, E.L. Muetterties (Ed) Wiley, 1967.
169. *D. Emin, T. Aselage, C.L. Beckel et al.,* (Eds) Boron Rich Solids, Am. Inst of Physics, N.Y., 1986.

170. *W.N. Lipscomb, D. Britten,* J. Chem. Phys., vol. 33, p. 275, 1969.
171. *L. Pauling,* Phys. Rev. Lett., vol. 58, p. 365, 1987.
172. *H.W. Kroto, A.W. Allof, S.P. Balin,* Chem. Rev., vol. 91, p. 1213, 1991.
173. *K.H. Clark, J.L. Hoard,* JACS, vol. 65, p. 2115, 1943.
174. *G. Will, Kossobutzki, J. Less-Common.* Met., vol. 44, p. 87, 1976.
175. *A.R. Barron, G. Wilkinson,* Polyhedron, vol. 5, p. 1897, 1986.
176. *B.F. Decker, J.S. Kasper,* Acta Crystallogr., vol. 12, p. 5103, 1959.
177. *J.L. Hoard, D.B. Sullenger, C.H.L. Kennard, R.E. Hughes,* J. Solid State Chem., vol. 1, p. 268, 1970.
178. *J.L. Hoard, R.E. Hughes, D.E. Sands,* JACS, vol. 80, p. 4507, 1958.
179. *M. Vlasse, R. Naslain, J.S. Kasper, K. Ploog,* J. Solid State Chem., vol. 28, p. 289, 1979.
180. *А. Уэллс,* Структурная неорганическая химия, т. 3, М. Мир, 1988.
181. *L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Krist.,* vol. 87, p. 181, 1934.
182. *G.S. Zhdanov, N.G. Sevastyanov,* Compt. Rend Acad. Sci. USSR Press, Ithaca, N.Y., 1933.
183. *K. Hedberg, M. Jones, V. Schomaker,* JACS, vol. 73, p. 3538, 1951.
184. *M. Van Schilgaarde, W.A. Harrison,* J. Phys. Chem. Solids, vol. 46, p. 1093, 1983.
185. *B. Morosin, A.W. Mullendore, D. Emin, G.A. Slack,* In Boron Rich Solids (AIP Conf. Proc., 40, N.Y., 1986.
186. *С.П. Ионов, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 48, с. 97, 2003.
187. *Ю.Г. Борисов, Н.М. Близняков, Я.А. Израилевич, Т.Н. Фоменко,* Введение в топологию, изд. 3, М. ЛЕНАНД, 2015.
188. *J. Gutman, M. Milun, N. Trinijstic,* JACS, vol. 99, p. 305, 1971.
189. *W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 28, p. 170, 1958.
190. *E.B. Moore, L.L.Jr. Lohr, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 35, p. 1329, 1961.
191. *J. Poater, M. Sola, C. Vinas, F. Teixidor,* Chem. Eur. J., vol. 19, p. 4169, 2013; Angew. Chem. Int. Ed., vol. 53, p. 12191, 2014; Angew. Chem., vol. 126, p. 12387, 2014; Chem. Eur. J., vol. 22, p. 7437, 2016.
192. *Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi,* Chem. Rev., vol. 105, p. 3911, 2005.
193. *N.L. Biggs,* Algebraic Graf Theory, Cambridge Univ., Press London, 1974.
194. *K.Yu. Zhizhin, A.P. Zhdanov, N.T. Kuznetsov,* Rus. J. Inorg. Chem., vol. 55, p. 2089, 2010.
195. *E.D. Jemmis, M.M. Balakrishnaranjan,* Bull. Mater. Sci., vol. 22, p. 101, 1999.
196. *E.D. Jemmis, M.M. Balakrishnaranjan, P.D. Pancharata,* Chem. Rev., vol. 102, p. 93, 2002; JACS, vol. 123, p. 4313, 2001.
197. *G.M. Badger,* Aromatic Character and Aromaticity Univ. Press Cambrid, 1969
198. *E.D. Bergmann, B. Pullmann, (Ed.)* Aromaticity, Psendoaromaticity, Antiaromaticity, Israel Acad. Sci. Hum. Jerusalem, v. 3, 1971.
199. *M.M. Balakrishnaranjan, E.D. Jemmis,* JACS, vol. 122, p. 4516, 2000.
200. *A.J. Stone, M.J. Alderton,* Inorg. Chem., vol. 21, p. 2297, 1982.
201. *P.W. Fowler,* Polyhedron, vol. 4, p. 2051, 1985.
202. *A.J. Stone, J. Mol.* Phys., vol. 41, p. 1339, 1980; Inorg. Chem., vol. 20, p. 563, 1981.
203. *R.W.F. Bader,* Quatum Theory of Molecular Structure and its Applications. Chem. Rev., vol. 91, p. 893, 1991.
204. *C.E. Housecroft, R. Snaith, K. Moss, R.E. Mulvey, M.E. O'Neill, K. Wade,* Polyhedron, vol. 4, p. 1875, 1985.
205. *C.E. Housecroft, R. Snaith, K. Wade,* Inorg. Nucl. Chem. Lett., vol. 15, p. 343, 1979.

206. *C.E. Housecroft, K. Wade, R. Snaith,* J. Chem. Soc.; Chem. Commun., p. 765, 1978; J. Organomett. Chem., vol. 213, p. 35, 1981.
207. *W.W. Porterfield, M.E. Jones, W.R. Gill, K. Wade,* Inorg. Chem., vol. 29, p. 2914, 1990.
208. *S.S. Shair, P.C. Hiberty, G. Ohanessian, J.M. Lefour,* JACS, vol. 109, p. 363, 1987; J. Phys. Chem., vol. 92, p. 5086, 1988.
209. *A. Julg, P.Francois,* Theor. Chim. Acta, vol. 7, p. 249, 1967.
210. *C.W. Bird,* Tetrahedron, vol. 41, p. 1409, 1985.
211. *P. George, C.W. Bock, M.J.Trachtman,* J. Chem. Educ., vol. 61, p.225, 1984.
212. *I.B. Sivaev, V.I. Bregadze and s. Sjöberg,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 67, p. 679, 2002.
213. *I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov and D. Naoufal,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 75, p. 1149, 2010.
214. *И.Б. Сиваев,* Ж. неорган. химии, т. 64, с. 789, 2019.
215. *А.Ю. Быков, А.П. Жданов,* Ж. неорган. химии, т. , с. , .
216. *H. Binder, R. Kellner, K. Vaas at al, Z. Anorg.* Allg. Chem., bd 625, s. 1059, 1999.
217. *W. Preetz, G. Peters,* Eur J. Inorg. Chem., p. 1831, 1999.
218. *F. Klanberg, D.R. Eaton, Guggenberger and E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 6, p. 1271, 1967.
219. *M.F. Hawthorne, R.L. Pilling, W.H. Knoth In:* Inorganic Synthesis 9, N.Y. McGraw Hill Book Co, 1967.
220. *A. Kaczmarczyk, W.C. Nichals, Stockmayer at al,* Inorg. Chem., vol. 7, p. 1057, 1968.
221. *А.С. Чулков, Ю.М. Бондарев, Е.Г. Ипполитов, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Ж. неорган. химии, т. 38, с. 441, 1993.
222. *E.L. Muetterties, J.H. Balthis, Y.T. Chia,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 444, 1964.
223. *А.В. Агафонов, Д.М. Виницкий, К.А. Солнцев и др.,* Ж. неорган. химии, т. 30, с. 335, 1985; т. 27, с. 2995, 1982.
224. *R. Schaeffer, Q. Johnson and G.S. Smith,* Inorg. Chem., vol. 4, p. 917, 1965.
225. *А.В. Агафонов,* Диссертация канд. хим. наук., Москва ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР, 1982, 212 с.
226. *E.H. Wong, Kabbani,* Inorg. Chem., vol. 19, p. 451, 1980.
227. *A. Kaczmarczyk, G.B. Kolski and W.P. Townsend,* J. Am. Chem. Soc., vol. 87, p. 1413, 1965.
228. *C.S.G. Phillips and R.J.P Williams,* Inorganic Chemistry v. 1, Oxford Univ. Press, London, 1965, pp. 160-162.
229. *E.I. Tolpin, W.N. Lipscomb,* J. Am. Chem. Soc., vol. 95, p. 2381, 1973.
230. *E.L. Muetterties, E.L. Hoel, C.G. Salentine, M.F. Hawhorne,* Inorg. Chem., vol. 14, p. 950, 1975.
231. *М.А. Порай-Кошиц, Л.А. Асланов,* Ж. структур. химии, т. 13, с. 266, 1972.
232. *L.J. Guggenberger,* Inorg. Chem., vol. 8, p. 2771, 1969.
233. *O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Pactzold, Z. Anorg.* Allgem. Chem., bd. 625, s. 1193, 1999.
234. *O. Volkov, P. Pactzold, J. Organomett.* Chem., v. 680, p. 301, 2003.

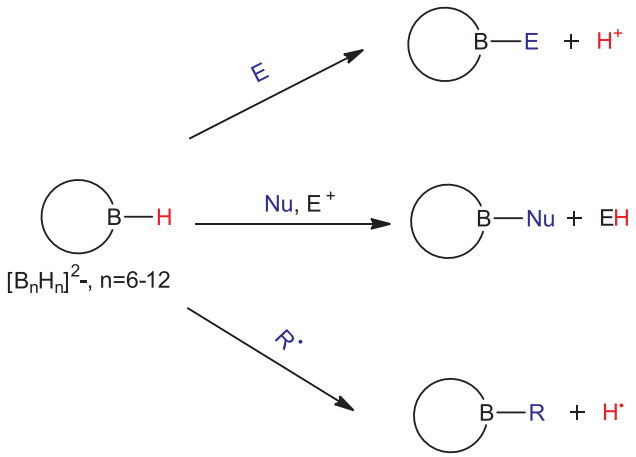
Глава 4
Реакции замещения экзо-полиэдрических связей B-H в анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12)

Изучение реакционной способности анионов $B_nH_n^{2-}$, особенно процессов замещения экзо-полиэдрических связей B-H на различные функциональные группы при сохранении борного остова структур, разработка научных основ их направленного синтеза с учётом их пространственной ароматичности является одной из важнейших задач синтетической химии этих систем.

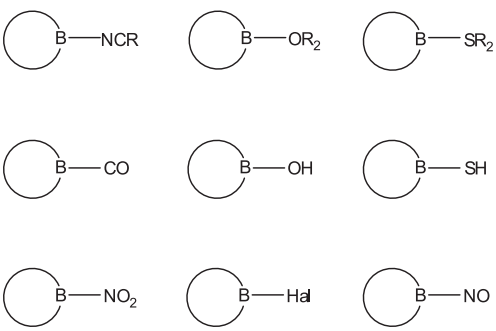
Полиэдрические анионы $B_nH_n^{2-}$, особенно наиболее стабильные из них $B_6H_6^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$, демонстрируют удивительную способность к различным региоселективным реакциям замещения по связям B-H. Направленность этих процессов в основном определяется как электронным строением и характером пространственной ароматичности *клозо*-борных кластеров, так и природой атакующих частиц.

4.1 Механизмы процессов замещения связей B-H в $B_nH_n^{2-}$ на функциональные группы

Разработано множество подходов к функционализации *клозо*-боратных анионов [1, 2]. В основе данных подходов лежат разнообразные процессы, протекающие по механизму электрофильного, радикального, нуклеофильного замещения [3–5].



На основе этих процессов были получены оксониевые, нитрилиевые, карбонильные и галогенпроизводные *клозо*-боратного аниона [6–8].



В настоящее время наиболее изученными подходами к функционализации *клозо*-боратного аниона являются процессы, протекающие по EINS-механизму (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение). В зависимости от индуктора (галогениды элементов IIIA и IVB групп, HCl, CF_3COOH) возможно образование производных *клозо*-декаборатного аниона с различной степенью замещения [9]. В качестве нуклеофильных субстратов могут выступать малоосновные органические соединения: нитрилы, простые эфиры, производные карбоновых кислот [10].

Впервые механизм электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения был предложен для описания процессов замещения в арахнокарборане 4,5-$C_2B_7H_{13}$ [11].

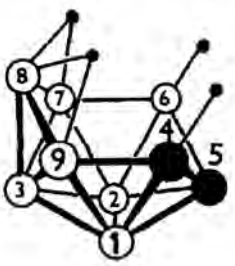


Рис. 4.1.1. Структура *арахно*-карборана 4,5-$C_2B_7H_{13}$ по данным РСА [11].

Позднее данный механизм был распространён и на процессы, протекающие в *клозо*-боратных анионах $[B_nH_n]^{2-}$ n=10,12 [12–15]. Основные стадии процесса замещения экзо-полиэдрических атомов водорода включают: взаимодействие *клозо*-боратного аниона с электрофильным индуктором с образованием комплекса $[B_{10}H_{10}E]^-$, последующая атака нуклеофильной частицей в экваториальное положение полиэдра с одновременным элиминированием EH. Данный процесс аналогичен бимолекулярному ароматическому нуклеофильному замещению [16]. Также возможен и мономолекулярный механизм – отщепление EH с образованием интермедиата $[B_{10}H_9]^-$ с последующей нуклеофильной атакой по образовавшейся «вакансии» [2].

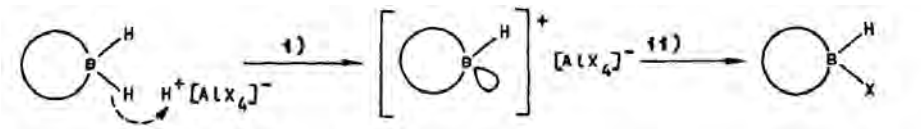


Рис. 4.1.2. Механизм EINS-процессов для 4,5-$C_2B_7H_{13}$ [11].

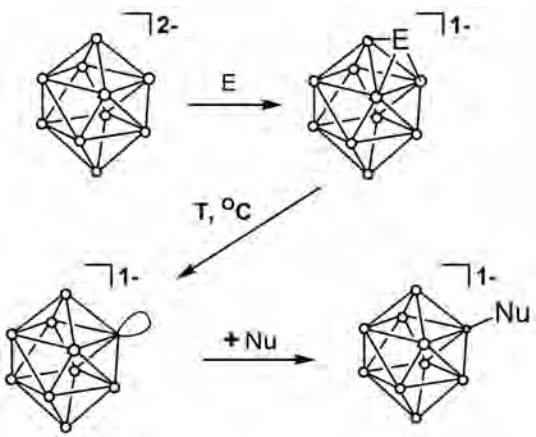


Рис. 4.1.3. Механизм EINS-процессов для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

При этом возможно осуществление, по крайней мере, трёх вариантов методик проведения EINS-процессов, включающих либо введение всех трёх компонентов (субстрат: анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, электрофильный индуктор, нуклеофильный реагент), либо использование реагентов, сочетающих в себе функции сразу двух необходимых участников электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [17–20].

Реакции нуклеофильного замещения в *клозо*-декаборатном анионе, индуцируемые протонными кислотами, протекают с протонированием бороводородного кластера с образованием устойчивого интермедиата – аниона $[B_{10}H_{11}]^-$. Данный анион может быть выделен в виде солей с крупными органическими катио-

нами [21–23]. Так, при взаимодействии $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ (Cat = Bu_4N^+, Ph_4P^+, Ph_4As^+) с карбоновыми кислотами образуются соли аниона $[B_{10}H_{11}]^-$. Выходы продуктов составляют 81-85%, однако при использовании смеси $HCOOH\text{-}CF_3COOH$ удаётся получить практически количественные выходы.

В ряде работ [24–27] была исследована кристаллическая структура ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона(рис 4.1.4). Данные ЯМР спектроскопии указывают на то, что при температуре 110 К дополнительный протон координирован к одной из апикальных граней, при повышении температуры до комнатной дополнительный протон делокализуется по одному из апикальных поясов, тогда как при повышении температуры до 320-330 К наблюдается его миграция к соседнему апикальному поясу кластера.

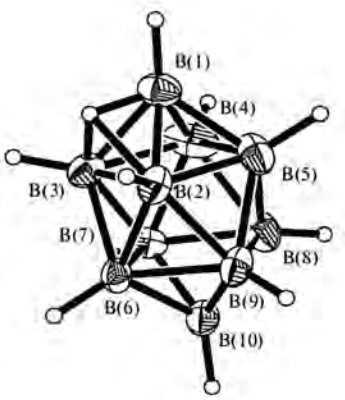


Рис. 4.1.4. Строение аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ по данным РСА [27].

Кислоты Льюиса являются эффективными индукторами нуклеофильного замещения в *клозо*-декаборатном анионе. В работе [28] были описаны комплексы аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с кислотами Льюиса. Так, при взаимодействии солей *клозо*-декаборатного аниона с $AlCl_3$ в различных соотношениях могут быть выделены соединения вида $Cat_2[B_{10}H_{10}(AlCl_3)_2]$ и $Cat_2[B_{10}H_{10}(Al_2Cl_6)_2]$ (Cat = Na^+, K^+, Et_4N^+, Bu_4N^+) (рис.4.1.5).

Данные комплексы играют роль интермедиатов в процессах нуклеофильного замещения. При этом в отсутствии в реакционной среде нуклеофила происходит раскрытие борного остова с образованием производных декаборана [29]. При этом степень замещения определяется соотношением кластер : индуктор. Мольное соотношение кластер: электрофильный индуктор 1:2 позволяет получить монозамещённые *клозо*-декабораты, тогда как соотношение 1:6 – дизамещённые производные.

На примере получения карбоксилатных производных был также описан механизм электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.

На первой стадии в температурном интервале 60-80° С образуется монозамещённое карбоксилатное производное. При этом первоначальная

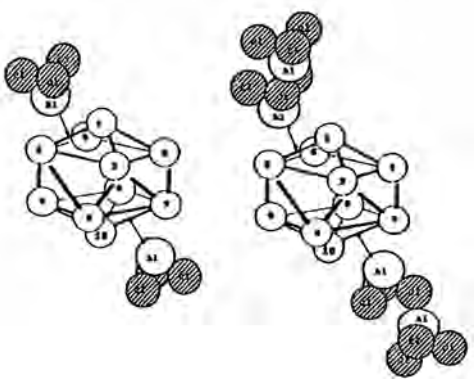


Рис. 4.1.5. Предполагаемое строение комплексов аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с хлоридом алюминия [28].

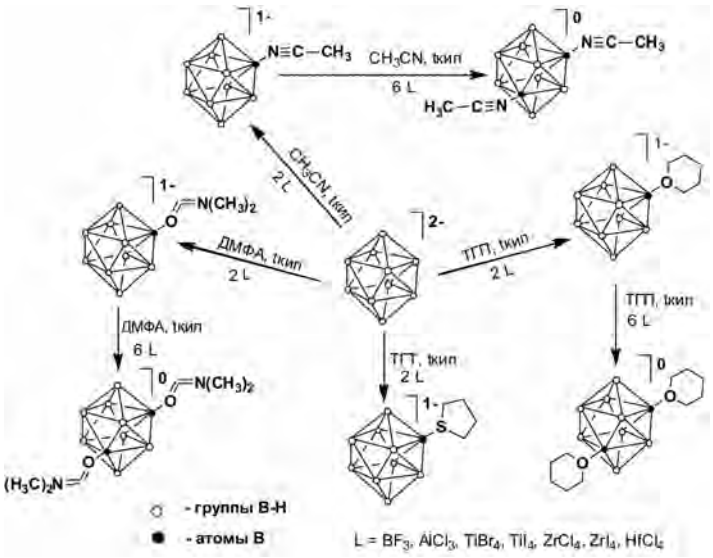


Рис. 4.1.6. EINS-процессы в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, индуцируемые кислотами Льюиса.

нуклеофильная атака осуществляется в экваториальную позицию с образованием 2-ацилокси-*клозо*-декабората $[B_{10}H_{10-n}(OC(O)R)_n]^{2-}$. Данный процесс имеет EINS-механизм и был исследован на примере взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона и муравьиной кислоты HCOOH [30]. Первоначально, в отсутствии нагревания происходит образование ассоциатов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$*HCOOH. Кислотный остаток $HCOO^-$ элиминируется, и образуется анион $[B_{10}H_{11}]^-$. При повышении температуры происходит отрыв молекулы водорода и образование интермедиата $[B_{10}H_9]^-$. Образующийся интермедиат является неустойчивым и немедленно взаимодействует с формиат-ионом с образованием $[B_{10}H_9(OC(O)H)]^{2-}$ (рис. 4.1.7.) [30].

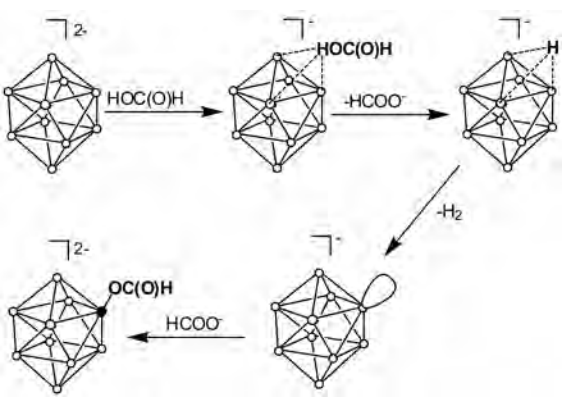


Рис. 4.1.7. Механизм образования $[B_{10}H_9(OC(O)H)]^{2-}$.

Введение второго карбоксилатного заместителя происходит в температурном интервале 80-120°C. Замещение происходит в соседний, к уже введённой функциональной группе, экваториальный пояс с образованием 2,7(8)-изомера.

Механизм электрофильно-индуцируемого замещения был также предположен для нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Так, при взаимодействии ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с ацетонитрилом [31] происходит образование 2-этилиденаммонио-*клозо*-декабората. Реакция протекает в мягких условиях и с высоким выходом. Для данного процесса предполагается следующая схема (рис. 4.1.8):

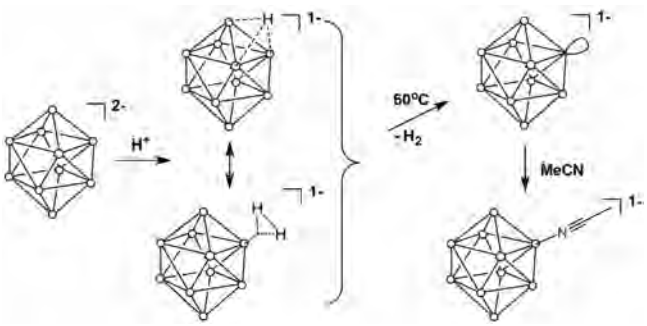


Рис. 4.1.8. Механизм образования $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$.

Для процесса получения $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$ был также предложен механизм, включающий несколько последовательных стадий [32, 33]. На первой стадии происходит протонирование аниона$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с образованием $[B_{12}H_{13}]^-$. В отличие от аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ $[B_{12}H_{13}]^-$ является крайне неустойчивым, поэтому затем немедленно происходит элиминирование молекулы водорода с одновременной атакой молекулы воды по образовавшейся вакансии. После чего происходит обратимое отщепление протона от атома кислорода с образованием целевого $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$ (рис 4.1.9):

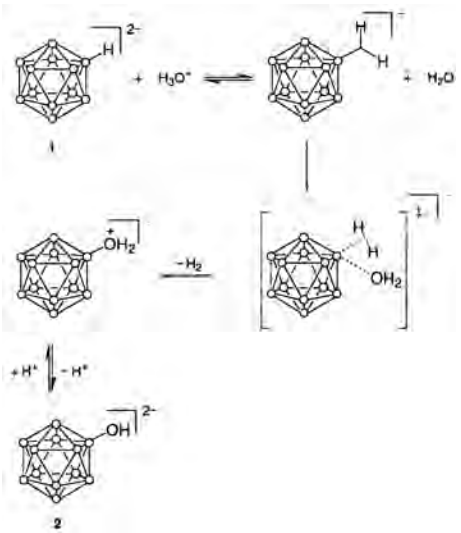


Рис. 4.1.9. Механизм образования $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ [34].

На примере взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона с галогенводородами был подробно теоретически исследован механизм электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения [35]. Было показано, что данный процесс может протекать через различные переходные состояния. При этом во всех случаях самым энергетически выгодным процессом является замещение атома водорода у экваториального атома бора. Было показано, что в ключевом переходным состоянии является частица, содержащая диводородный молекулярный контакт (рис. 4.1.10).

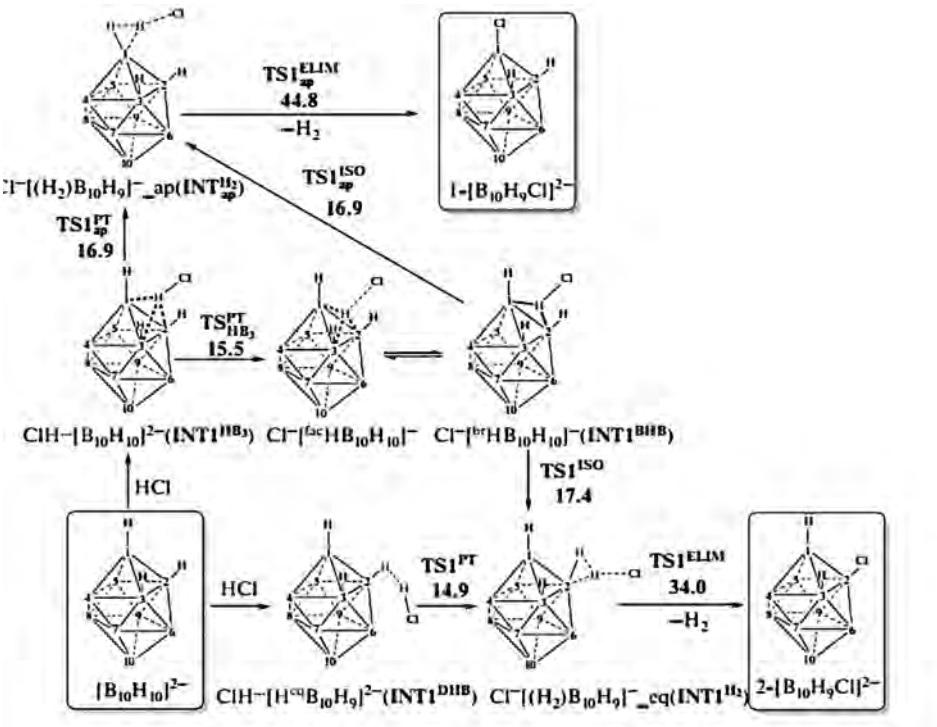


Рис. 4.1.10. Механизм образования моно-хлорпроизводного $[B_{10}H_9Cl]^-$

Аналогичный механизм предложен и для аниона $[B_6H_6]^{2-}$, что говорит об универсальности механизма EINS для всех *клозо*-боратных систем. При этом, также как и для декаборатного аниона, наблюдается образование диводородного комплекса в качестве переходного состояния (рис. 4.1.11) [36].

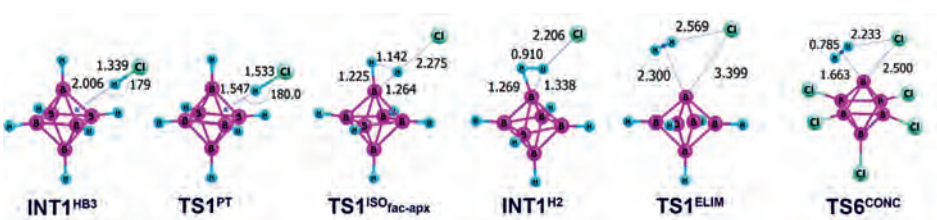


Рис. 4.1.11. Образование диводородного комплекса при замещении в анионе $[B_6H_6]^{2-}$

При взаимодействии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с оксалилхлоридом в мягких условиях, образуется с количественным выходом анион $[2–B_{10}H_9(CO)]^-$, строение которого было подтверждено методом РСА ([15]:

$$[B_{10}H_{10}]^{2-} + (COCl)_2 \rightarrow [2–B_{10}H_9(CO)]^- + 2Cl^- + H^+ + CO.$$

Был предложен механизм взаимодействия *клозо*-додекаборатного аниона с оксалилхлоридом [16], включающий три стадии: ионизацию оксалилхлорида (*i*), электрофильную атаку *клозо*-додекаборатного аниона (*ii*) и отщепление хлорид-иона с образованием соответствующего карбонилзамещенного продукта (*iii*):

$$(COCl)_2 \rightarrow ClCOC{\equiv}O^+ + Cl^- \ (\textit{i});$$

$$[B_{10}H_{10}]^{2-} + ClCOC{\equiv}O^+ \rightarrow [B_{10}H_9(COCl)]^{2-} + CO + HCl \ (\textit{ii});$$

$$[B_{10}H_9(COCl)]^{2-} \rightarrow [B_{10}H_9(CO)]^- + Cl^- \ (\textit{iii}).$$

Следует отметить, что этот метод применим только для введения одного положительно зараженного *экзо*-полиэдрического заместителя – карбонильной группы, так как даже при большом избытке оксалилхлорида продуктов со степенью замещения более одного не образуется.

При взаимодействии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с кислотами, такими как H_2SO_4 и CF_3SO_3H в среде растворителя, не обладающего выраженными нуклеофильными свойствами (замещенные арены или циклогексан), происходит раскрытие *клозо*-остова аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с присоединением в позицию 6 фрагмента молекулы растворителя (фенил-группы либо циклогексил-группы, соответственно) или трифлат-иона [37–39]. При этом, в случае аренов, продукта присоединения трифлатного остатка к *клозо*-остову не наблюдается, а образуется с высокими выходами [6-(PhX)-$B_{10}H_{13}$] X=Cl, CH_3, CF_3 (рис. 4.1.12) [37, 39].

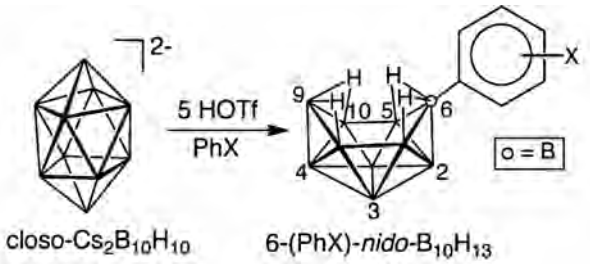


Рис. 4.1.12. Схема получения [6-(PhX)-$B_{10}H_{13}$] [39].

Тогда как в случае цикголгексана выход [6-(C_6H_{11})-$B_{10}H_{13}$] составляет около 10%, и наблюдается преимущественно образование [6-(CF_3SO_3)-$B_{10}H_{13}$] (рис 4.1.13) [37].

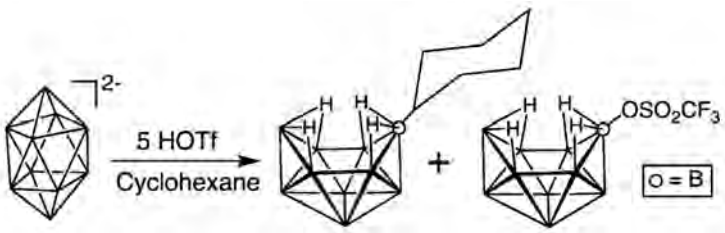


Рис. 4.1.13. Схема взаимодействия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с циклогексаном в присутствии CF_3SO_3H [37].

В работе [37] был предложен механизм образования данных *нидо*-боранов. На первой стадии происходит последовательное протонирование *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 4.1.14) [49]:

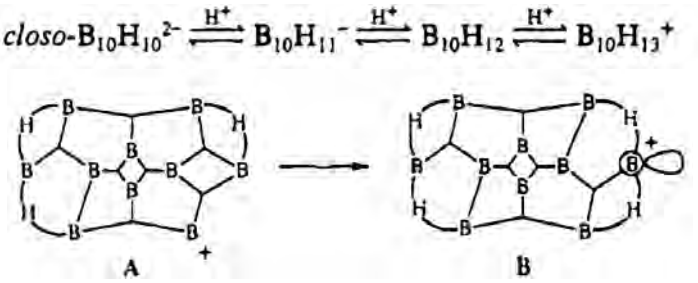


Рис. 4.1.14. Предполагаемое строение $[B_{10}H_{13}]^+$ [37].

Положительно заряженный интермедиат $[B_{10}H_{13}]^+$ является крайне неустойчивым из-за наличия вакантной орбитали и немедленно реагирует с образованием замещённых *нидо*-боранов (рис. 4.1.15).

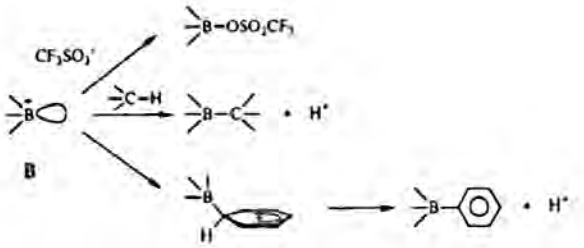


Рис. 4.1.15. Механизм взаимодействия $[B_{10}H_{13}]^+$ с $CF_3SO_3^-$, алканами и аренами [37].

В случае использования в качестве электрофильных индукторов концентрированной серной или фосфорной кислоты в среде гексана образуется преимущественно [6-(OH)-$B_{10}H_{13}$]. Стоит отметить, что в данной работе [29] авторы постулируют образование промежуточного интермедиата $[B_{10}H_{12}]$, при этом данный кластер имеет *нидо*-структуру (рис. 4.1.15).

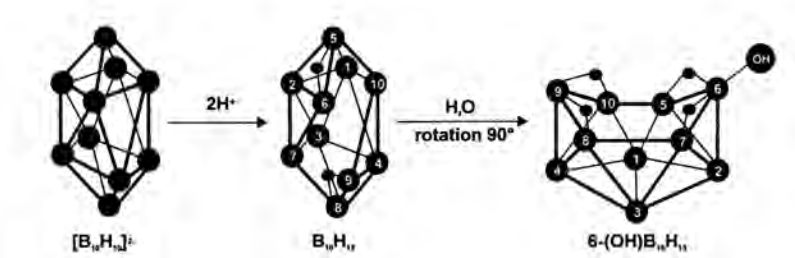


Рис. 4.1.15. Механизм взаимодействия $[B_{10}H_{13}]^+$ с $CF_3SO_3^-$, алканами и аренами [37].

Полученные замещеннные *нидо*-карбораны могут реагировать с производными ацетилена с образованием функционализированных *орто*-карборанов (рис. 4.1.17) [39].

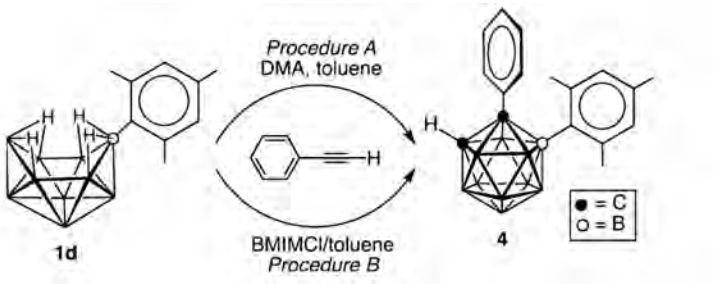


Рис. 4.1.17. Схема формирования карборана из декаборана-14

Интересным также является механизм структурной нежесткости для аниона $[B_9H_9]^{2-}$. Структурная нежёсткость аниона $[B_9H_9]^{2-}$ была предсказана Липскомом ещё до его фактического синтеза [40]. По предположению автора, *клозо*-нонаборатный анион должен быть способным подвергаться перегруппировке, при которой апикальные атомы могут становиться призматическими. Интермедиатом данной перегруппировки является форма аниона ***B*** с C_{2v} симметрией. Автор отмечает, что в данной форме фигурирует маловероятный семикоординационный атом бора (шесть атомов бора и водород), однако не исключает данный интермедиат, ссылаясь на соединения $[B_{20}H_{16}]$ [41] и $[B_{20}H_{18}]$ [42, 43], в которых встречается атом бора с координационным числом равным 7. Упомянутая выше перегруппировка достигается за счёт совокупности элементарных процессов разрыва-появления связей, которые Липском описал как DSD (ромб-квадрат-ромб) перегруппировка (рис. 4.1.18, 4.1.19).

Позднее было предложено ещё два возможных способа перегруппировок в анионе $[B_9H_9]^{2-}$. Первый включает в себя в качестве интермедиата уже упомянутую форму аниона с симметрией C_{4v} [44–48]. Такой способ получил название одиночной DSD перегруппировки [48]. Другая предложенная схема перегруппировки в *клозо*-нонаборатном анионе, получившая название двойная DSD перегруппировка, заключается в образовании C_{2v} интермедиата [44, 48] подобного упомянутому Липскомом и включает в себя два элементарных процесса DSD перегруппировки. Было показано на основе теоретических исследований [48], что одиночная DSD перегруппировка запрещена орбитальной симметрией для аниона $[B_9H_9]^{2-}$ и его изоэлектронного аналога $[C_2B_5H_7]$, в то время как двойной РКР механизм разрешён. И хотя существуют экспериментальные данные, подтверждающие протекание

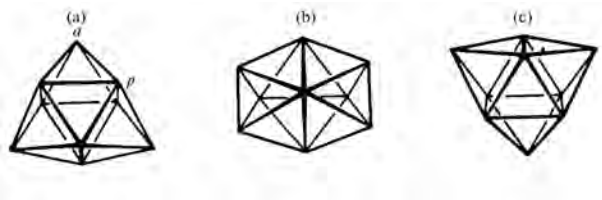


Рис. 4.1.18. Возможные перегруппировки в анионе $[B_9H_9]^{2-}$.

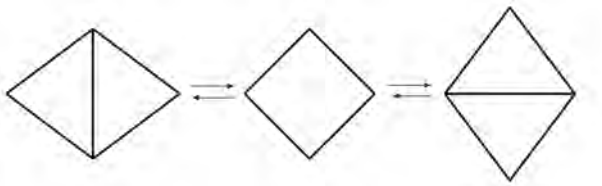


Рис. 4.1.19. Механизм перегруппировки DSD (ромб-квадрат-ромб).

перегруппировок в анионе $[B_9H_9]^{2-}$ [49], на настоящий момент ни данные ЯМР спектроскопии, ни данные структурного анализа не позволяют сделать однозначные выводы о природе интермедиатов и механизмах перегруппировок в анионе $[B_9H_9]^{2-}$, его гетероаналогах и производных.

Механизмы реакций исследовались для реакций присоединения нуклеофилов к борилированным нитрилам [50, 51]. На примере реакции амидоксимов с $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$ были проведены теоретические расчёты с использованием метода функционала плотности. На поверхности потенциальной энергии были найдены три возможных механизма протекания этой реакции. В случае Путей A и B общие барьеры активации слишком высоки и не позволяют протекать реакции в экспериментально подобранных условиях (комнатная температура, 15 мин). Третьим путём является пошаговое нуклеофильное присоединение нитронной формы бензамидоксима, которое протекает через эндо-эргонное (+48.5 кДж*моль$^{-1}$) образование ориентационного комплекса и первого ациклического интермедиата (скорость лимитирующая стадия). Затем происходит перенос протона. Общий барьер активации для этих превращений составил всего 58.6 кДж*моль$^{-1}$, что полностью согласуется с экспериментально полученными кинетическими данными. Таким образом, было обнаружено, что Путь C является наиболее вероятным среди всех трёх возможных путей реакции.

На основании полученных данных о механизме протекания реакции была изучена кинетика сочетания 2-пиридинкарбамидоксима (рис. 4.1.20) с серией *клозо*-декаборатных кластеров $(PhCH_2PPh_3)[B_{10}H_9NCR]$ (R = Me, Et, i-Pr) с образованием продуктов $(PhCH_2PPh_3)[B_{10}H_9N(H)=C(R)ON=C(NH_2)C_5H_4N]$ (59–61) и построен количественный ряд электрофильности алифатических *клозо*-декаборатных кластеров. Исследования показали, что электрофильность группы C≡N в значительной степени определяется гиперконъюгацией с соседним алифатическим фрагментом из-за значительного положительного заряда на нитрильном атоме C (около +0.6 e).

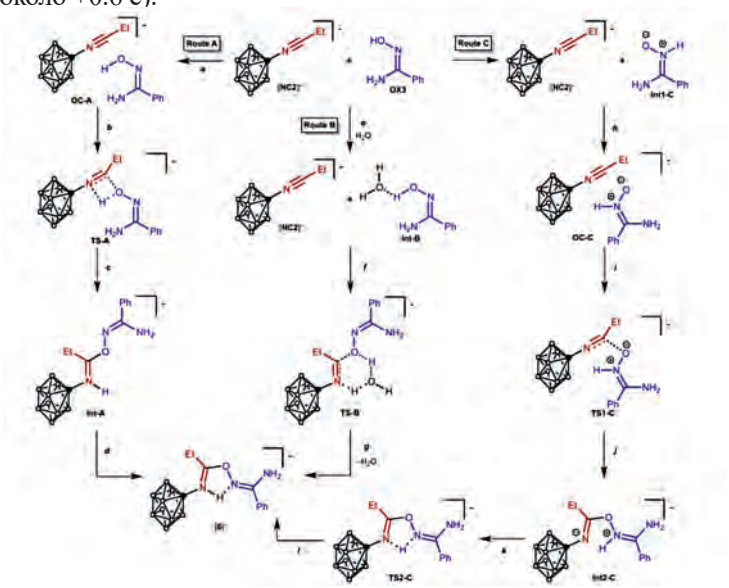


Рис. 4.1.20. Механизм присоединения амидоксимов к $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$.

ЛИТЕРАТУРА к главе 4.1

1. *Sivaev I.B., Prikaznov A. V., Naoufal D.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
2. *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
3. *Lipscomb W.N., Schwalbe C.H.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 1. P. 160. https://doi.org/10.1021/ic50095a031
4. *Hall H.D., Ulrich B.D., Kultyshev R.G. et al.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 7. P. 1007. https://doi.org/10.1135/cccc20021007
5. *Nachtigal C., Haeckel O., Preetz W.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 1997. V. 623. № 9. P. 1385. https://doi.org/10.1002/zaac.19976230911
6. *Hertler W.R.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 8. P. 1195. https://doi.org/10.1021/ic50018a030
7. *Жданов А.П., Полякова И.Н., Разгоняева Г.А. et al.* // 2011. V. 9.
8. *Zhdanov A.P., Lisovsky M. V., Goeva L. V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 8. P. 1694. https://doi.org/10.1007/s11172-009-0234-9
9. *Retivov V.M., Matveev E.Y., Lisovskiy M. V et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 550. https://doi.org/10.1007/s11172-010-0123-2
10. *Жижин К.Ю.* // Реакции экзо-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора [B10H10]2- и [B12H12]2-, Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, 2008
11. *Jelinek T., Štibr B., Mareš F. et al.* // Polyhedron 1987. V. 6. № 9. P. 1737. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86544-4
12. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. https://doi.org/10.1135/cccc20020679
13. *Semioshkin A., Brellochs B., Bregadze V.* // Polyhedron 2004. V. 23. P. 2135. https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.06.005
14. *Semioshkin A., Bregadze V., Godovikov I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 15–16. P. 2760. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.04.037
15. *Sivaev I.B., Semioshkin A.A., Brellochs B. et al.* // 2000. V. 19. P. 627.
16. *Smith M.B., March J.* // March's advanced organic chemistry, 2001 https://doi.org/10.3390/61201064
17. *Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // XXII Международная Чугаевская Конференция По Координационной Химии, Кишинев, 2005: p. 352
18. *Акимов С.С., Дроздова В.В., Жижин К.Ю. et al.* // XVIII Менделеевский Съезд По Общей и Прикладной Химии, Москва, 2007: p. 90
19. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035
20. *Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // XXIII Международная Чугаевская Конференция По Координационной Химии, Санкт-Петербург, 2009: p. 447
21. *Мустяца В.Н., Вотинова Н.А., Солнцев К.А. et al.* // Докл. АН СССР 1988. V. 301. № 6. P. 1396.
22. *Пономарев В.И., Солнцев К.А., Мустяца В.Н. et al.* // Координац. Химия 1991. V. 17. № 5. P. 640.
23. *Очертянова Н.А., Мустяца В.Н., Белоусова О.Н. et al.* // Неорганические Материалы 2004. V. 40. № 2. P. 188.
24. *Shore S.G., Hamilton E.J.M., Bridges A.N. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 4. P. 1175. https://doi.org/10.1021/ic020540s
25. *Мустяца В.Н., Сахаров С.Г., Солнцев К.А. et al.* // Доклады АН 1998. V. 358. № 1. P. 68.

26. *Пономарев В.И., Солнцев К.А., Мустяца В.Н. et al.* // Координац. Химия 1992. V. 18. № 4. P. 382.
27. *Полякова И.Н., Мустяца В.Н., Жижин К.Ю. et al.* // Кристаллография 2004. V. 49. № 5. P. 855.
28. *Bonnetot B., Aboukhassib A., Mongeot H.* // Inorganica Chim. Acta 1989. V. 156. № 2. P. 183. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83498-2
29. *Bonnetot B., Miele P., Naoufal D. et al.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1997. V. 62. № 8. P. 1273. https://doi.org/10.1135/cccc19971273
30. *Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 659.
31. *Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Матвеев Е.Ю. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2003. V. 48. № 5. P. 760.
32. *Peymann T., Lork E., Gabel D.* // 1996. № 6. P. 1355.
33. *Peymann T., Knobler C.B., Frederick Hawthorne M.* // Inorg. Chem. 2000. https://doi.org/10.1021/ic991105+
34. *Peymann T., Knobler C.B., Frederick Hawthorne M.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 6. P. 1163. https://doi.org/10.1021/ic991105+
35. *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
36. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N. V. et al.* // Molecules 2021. V. 26. № 12. https://doi.org/10.3390/molecules26123754
37. *Hawthorne M.F., Mavunkal I.J., Knobler C.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 9. № 2. P. 4427.
38. *Naoufal D., Kodeih M., Cornu D. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 11. P. 2787. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.01.041
39. *Bondarev O., Sevryugina Y. V, Jalisatgi S.S. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 9935.
40. *Lipscomb W.N.* // Science (80-.). 1966. V. 153. № 3734. P. 373. https://doi.org/10.1126/science.153.3734.373
41. *Dobrott R.D., Friedman L.B., Lipscomb W.N.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 3. P. 866. https://doi.org/10.1063/1.1725218
42. *Simpson P.G., Lipscomb W.N.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 1. P. 26. https://doi.org/10.1063/1.1734029
43. *Simpson P.G., Folting K., Dobrott R.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 9. P. 2339. https://doi.org/10.1063/1.1701439
44. *Guggenberger L.J., Muetterties E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 23. P. 7221. https://doi.org/10.1021/ja00439a019
45. *Muetterties E.L., Beier B.F.* // Bull. des Sociétés Chim. Belges 1975. V. 84. № 4. P. 397. https://doi.org/10.1002/bscb.19750840413
46. *Muetterties E.L., Hoel E.L., Salentine C.G. et al.* // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 4. P. 950. https://doi.org/10.1021/ic50146a050
47. *King R.B.* // Inorganica Chim. Acta 1981. V. 49. P. 237. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)90490-0
48. *Gimarc B.M., Ott J.J.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 16. P. 2708. https://doi.org/10.1021/ic00236a011
49. *Wong E.H., Gatter M.G., Kabbani R.M.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 11. P. 4022. https://doi.org/10.1021/ic00141a030
50. *Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al.* // Organometallics 2016. V. 35. № 20. P. 3612. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678
51. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693. https://doi.org/10.1039/c8nj01018h

4.2 Реакции галогенирования

В отличие от планарной ароматической системы (бензол и т. п.) пространственно-ароматические структуры $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) сравнительно легко галогенируются по экзополиэдрическим связям B-H галогенами, галогенводородами, другими соединениями галогенов, причём процесс замещения связей B-H на B-X (X=F, Cl, Br, I) может протекать вплоть до полностью замещённых $B_nX_n^{2-}$ без разрушения борного остова [1]. Наиболее стабильными галогензамещёнными анионами являются $B_{12}X_{12}^{2-}$, $B_{10}X_{10}^{2-}$, $B_6X_6^{2-}$ и $B_9X_9^{2-}$ [18, 19, 40, 62]. Термическая и кинетическая устойчивость галогензамещённых, в целом, возрастает в ряду: $B_nH_{n-m}I_m^{2-} \rightarrow B_nH_{n-m}Br_m^{2-} \rightarrow B_nH_{n-m}Cl_m^{2-} \rightarrow B_nH_{n-m}F_m^{2-}$.

Скорость галогенирования уменьшается по мере увеличения степени замещения связей B-H на B-X (X=F, Cl, Br, I); а также в ряду: фторирование → хлорирование → бромирование → иодирование (в одних и тех же условиях). Кинетические исследования показали, что первые стадии галогенирования, как правило, самые быстрые. Так иодирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ свободным иодом при 25^0C протекает в 70 раз быстрее, чем иодирование $B_{12}H_{11}I^{2-}$; или при фторировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ фтористым водородом сразу образуется $B_{12}H_{10}F_2^{2-}$, и поэтому для синтеза монозамещённого $B_{12}H_{11}F^{2-}$ необходим более мягкий фторирующий агент. Процесс галогенирования анионов $B_nH_n^{2-}$ протекает ступенчато и региоселективно. Направление реакции галогенирования с образованием индивидуальных изомеров является одним из основных экспериментальных базисов для доказательства пространственноароматической природы полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$. Атомы галогенов в реакциях замещения B-H связей на B-X (X=F-I) являются мета-ориентантами, причём данное свойство наиболее отчётливо выражено у фтора и убывает по мере уменьшения электроотрицательности в ряду F-Cl-Br-I, и, следовательно, уменьшается влияние заместителя на электронную систему борного остова. Это влечёт за собой появление, хотя и в значительно меньшем количестве, других изомеров в системах $B_nH_{n-m}X_m^{2-}$.

Для наиболее стабильных полиэдрических анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ выделены все галогенпроизводные с X=F-I; для $B_6H_6^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$ известны $B_6H_{6-n}X_n^{2-}$ и $B_9H_{9-n}X_n^{2-}$ с X=Cl, Br, I и только некоторые фторзамещённые. Далее, по мере уменьшения стабильности анионов $B_nH_n^{2-}$ количество галогензамещённых уменьшается.

Практически для всех галогензамещённых додекаборатов известны структурные данные, которые будут обсуждены в конкретных разделах. Детально изучены также колебательные спектры синтезированных соединений.

Кроме галогензамещенных полиэдрических анионов, образующихся в результате реакций замещения связей B-H на связи B-X (X=F, Cl, Br, I), известны галогенсодержащие нейтральные полиэдрические структуры B_nX_n (n=7-12; X=Cl, Br, I), близкие по структуре соответствующим полиэдрическим анионам $B_nX_n^{2-}$ (n=7-12), но синтезированные не путём реакций замещения, а в результате реакций конденсации с диспропорционированием соответствующих B_2X_4 [2-18]. В изолированных полиэдрических кластерных

борных структурах B_nX_n рассчитанное число «остовных» электронов не соответствует правилу Уэйда-Мингоса (2n+2) [9]. Так, в полиэдрических галогенидах в B_7Cl_7, B_8Cl_8, B_9Cl_9 и $B_{11}Cl_{11}$ имеются только 2n остовных электронов; таким образом, они являются электронодефицитными по отношению к кластерам $[B_nH_n^{2-}]$ с тем же числом вершин. Основными процессами при синтезе нейтральных полиэдрических галогенидов являются реакции диспропорционирования соответствующих галогенидов B_2X_4, например,

$$B_2Br_4 \xrightarrow{T} B_7Br_7 + B_8Br_8 + B_9Br_9 + B_{10}Br_{10} + BBr_3 \quad [2, 7\text{-}10\ ],$$

а также ряда связанных девятиатомных частиц, включающих $B_9Br_8B_9Br_8$, $B_9Br_8B_9$, $Br_7B_9Br_8$ [8]. Стабильность бромированных продуктов убывает в ряду $B_9Br_9 > B_{10}Br_{10} > B_8Br_8 > B_7Br_7$. Хлорпроизводные также получают пиролизом B_2Cl_4 [2, 9, 12]

$$B_2Cl_4 \xrightarrow{T} B_8Cl_8 + B_9Cl_9 + B_{10}Cl_{10} + B_{11}Cl_{11} + B_{12}Cl_{12} + BCl_3,$$

а также ряда связанных девятивершинников из B_9Cl_9. Относительная стабильность меняется в ряду:

$$B_9Cl_9 > B_{10}Cl_{10} > B_{11}Cl_{11} > B_{12}Cl_{12} \approx B_4Cl_4 \approx B_8Cl_8$$

Пиролиз B_2I_4 приводит меньшему числу иодпроизводных [10]

$$B_2I_4 \xrightarrow{T} B_8I_8 + B_9I_9 + BI_3$$

Других иодпроизводных в этой реакции не образуется. Все эти полиэдрические галогенпроизводные довольно стабильны вплоть до 300^0C и интенсивно окрашены. Одним из наиболее любопытных аспектов этих полиэдрических структур является то, что, несмотря на теоретические предсказания, экспериментально аналогичные фториды не получены, даже структуры, включающие один атом фтора в смешанных галогенидных кластерах, хотя для анионов $B_nH_n^{2-}$ фторпроизводные известны. Для многих этих галогенпроизводных известны структурные данные [2, 3, 16]. Некоторые из них приведены в таблице 1.

Таблица 1. Средние длины связей B-B и B-X в кластерах $B_nH_n^{m-}$ (m=0,2; n=4, 6, 8, 12) [16]

Частица	Длина связи, Å	
	B-B	B-X
B_4H_4	1,679	1,187
B_4Cl_4	1,683	1,727
B_4Br_4	1,680	1,877
B_4I_4	1,678	2,096
$B_6H_6^{2-}$	1,729	1,225
$B_6Cl_6^{2-}$	1,701	1,836
$B_6Br_6^{2-}$	1,701	1,979
$B_6I_6^{2-}$	1,701	2,188
B_8Cl_8	1,804	1,747
B_9Cl_9	1,815	1,735
B_9Br_9	1,814	1,896
$B_9Br_9^{2-}$	1,793	1,964
B_9I_9	1,816	2,122
$B_{12}H_{12}^{2-}$	1,780	1,209

Как отмечалось ранее, структуры нейтральных галогенборидов близки к структурам соответствующих полиэдрических дианионов $B_nX_n^{2-}$ и при соответствующих условиях возможен переход, например, [3, 7, 14]:

$$B_9I_9 \xrightarrow{I_2^-} B_9H_9^{2-}$$

Эти кластеры за счёт одно- и двухэлектронных редокс-переходов постадийно переходят в ион-радикалы и затем в двухзарядные анионы:

$$B_9X_9 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Bu_4NI} B_9X_9^{\bullet-} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Bu_4NI} B_9X_9^{2-}$$

Достаточно хорошо изучены также нейтральные полиэдрические галогенбориды B_nX_n для n=10,11 и 12 [11, 12, 17]. Далее будут представлены галогензамещённые $B_nX_n^{2-}$ (n=6-12, X=F-I) по мере увеличения числа вершин в борном остове.

4.2.1 $B_6X_6^{2-}$ (X=F-I)

Химия галогензамещённых аниона $B_6H_6^{2-}$ была начата в 1964 году синтезом $B_6X_6^{2-}$ (X=Cl, Br, I) [18] и их характеристикой методами ^{11}ВЯМР-спектроскопии [19] и колебательной спектроскопии [20].

Особенно большой вклад внесён работами Притца и сотр. [20, 21, 24, 40, 41] для X=Cl, Br, I. Первая стадия замещения очень быстра, и дальше скорость галоидирования уменьшается. Полученные двузамещённые $B_6H_4X_2^{2-}$ имеют соотношение цис/транс, равное 6:4 для X=Cl и 1:10 для X=Br [176], хотя различие в энергетических барьерах очень мало 0,1 кк/моль (рис. 4.2.1).

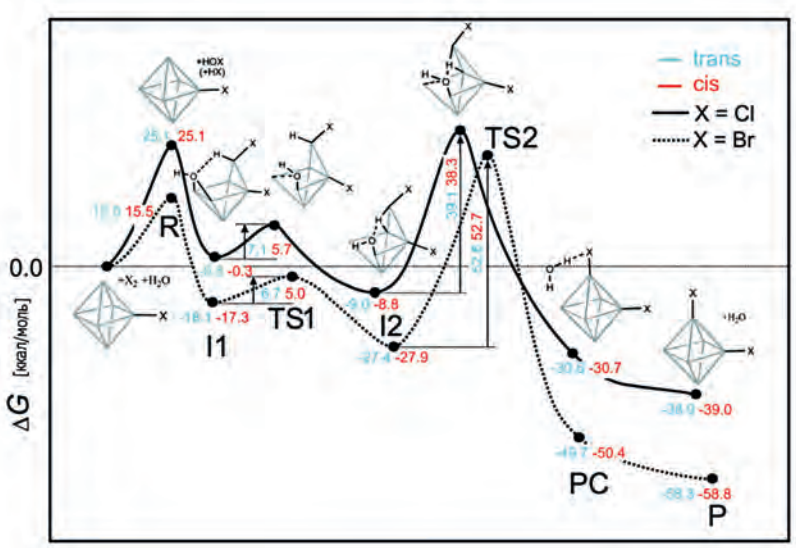


Рис. 4.2.1. Основные направления реакций галогенирования в системах B_6 с помощью HOX, где X = Cl,Br (только для цис-изомеров; замещение в транс-положение происходит аналогично).

Авторы [176] на основании расчётных и экспериментальных данных дают объяснение трудности получения $B_6H_4F_2^{2-}$ экспериментально. Так, в серии HOX (X=F-I) молекула HOF химически резко отличается от HOCl и HOBr. Так, фтор в HOF заряжен отрицательно ($HO^{\delta+}F^{\delta-}$), тогда как в HOCl и HOBr частицы несут положительный заряд: $HO^{\delta-}Cl^{\delta+}$ и $HO^{\delta-}Br^{\delta+}$.

Процесс галоидирования свободными галогенами в сильно основных водных растворах протекает по уравнению:

$[B_6H_6]^{2-} + nX_2 + nOH^- \rightarrow [B_6H_{(6-n)}X_n]^{2-} + nX^- + nH_2O$

(X=Cl, Br, I) n=1-6

Химия $B_6H_6^{2-}$ характеризуется тем, что остов B_6 в кислой среде может разрушаться [40]. Поэтому галогенирование $B_6H_6^{2-}$ элементарным хлором и бромом проводится в водно-щелочном растворе [21-24]. В водном растворе хлора и брома присутствуют частицы X^-, OH^-, OX^-, $HOX,^-$ и они также участвуют в процессе галогенирования, например:

$B_6H_6^{2-} + HOX \rightarrow B_6H_5X^{2-} + HX$

$B_6H_5X^{2-} + HOX \rightarrow B_6H_4X^{2-} + HX$ и т. д.

Реакционная смесь может быть довольно сложной (X^-, OH^-, HOX, OH^- и др.), и поэтому необходимы исследования в различных экспериментальных условиях, особенно с учётом основности раствора [40]. При сложности смеси трудно выделить первые продукты реакции. Сумма энергий выделенных монозамещённых B_6, X_2 и H_2O принималась в качестве отсчёта.

$B_6H_6^{2-} + HOX \rightarrow B_6H_5X^{2-} + H_2O$

$B_6H_5X^{2-} + HOX \rightarrow B_6H_4X_2^{2-} + H_2O$

Первый энергетический барьер связан с образованием HOX, и он на 10 кк/моль выше для Br, чем у Cl. Первая стадия заключается в раскрытии B_6 остова (действием OH^- или другими реактивными группами в HOX). Интермедиат I (рис. 4.2.1) энергетически стабилизирован на 17,3-18,1 кк/моль для Cl (примерно также и для Br) относительно выделенных реакционных частиц. Интермедиат II характеризуется связыванием OH-группы с краем BB, тогда как фрагмент X атакует открытый треугольник BBB. Преодоление небольшого барьера в 5,0-7,1 кк/моль ведёт ко второму интермедиату I2, стабилизированному на ~30 ккал/моль для Cl и ~10 кк/моль для Br. Основная особенность при этом заключается в разрушении BB ребра, к которому присоединена OH^-. Стадия, ограничивающая скорость галогенирования B_6 заключается в перестройке ко второму интермедиату TS2 с барьером ~50 кк/моль для Cl и ~40 кк/моль для Br. При сравнении путей хлорирования и бромирования монозамещенных $B_6H_5X^{2-}$ расчёты показывают, что первый ($B_6H_5Cl^{2-}$) имеет меньший энергетический барьер (примерно, на 10 кк/моль) для образования HOCl реакционных частиц (которые соответствуют экспериментальным данным ~8 кк/моль [184], но на ~13 кк/моль выше, чем барьер последнего для лимитирующей стадии. Тем не менее общая энергия активации составляет ~26 кк/моль дл X=Cl и ~30 кк/моль для X=Br. Прохлорированные продукты $B_6H_6^{2-}$ аниона примерно на ~20 кк/моль более стабильны, чем бромированные [176].

Для анионов $B_6H_6^{2-}$ синтезированы все члены рядов $B_6H_{(6-n)}X_n^{2-}$ с X=Cl, Br, I. На рис. 4.2.2-4.2.4 приведены ИК- и Раман- спектры твердых $Cs_2B_6Cl_6$, $Cs_2B_6Br_6$ и $Cs_2B_6I_6$ [21, 22].

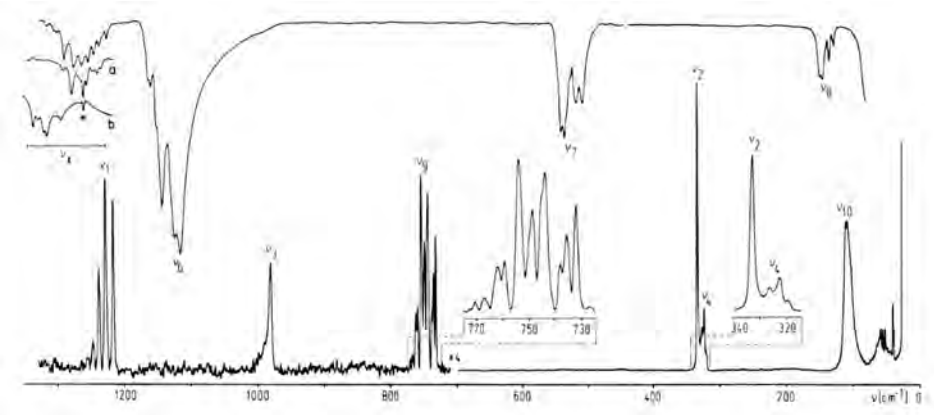


Рис. 4.2.2. ИК и КР спектры $Cs_2[B_6Cl_6]$.

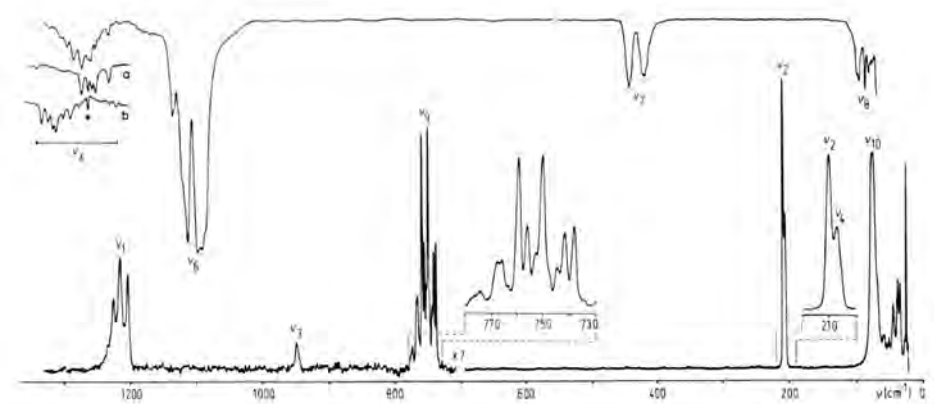


Рис. 4.2.3. ИК и КР спектры $Cs_2[B_6Br_6]$.

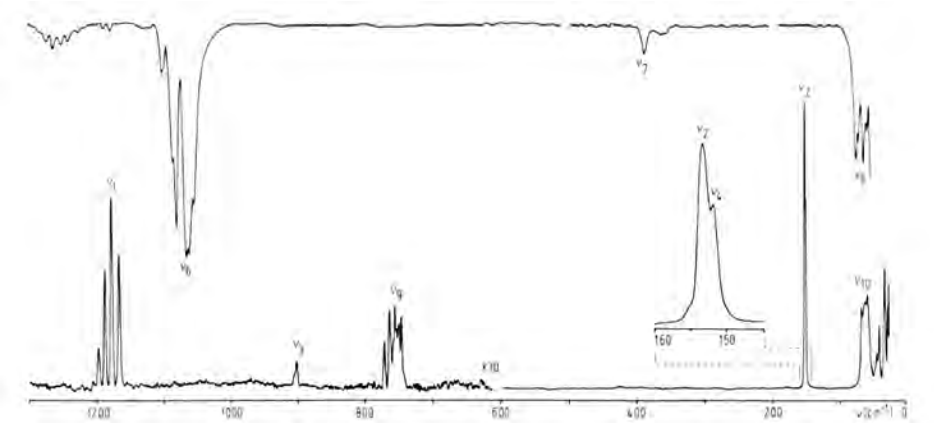


Рис. 4.2.4. ИК и КР спектры $Cs_2[B_6I_6]$.

Кристаллические структуры анионов $B_6Cl_6^{2-}$ и $B_6Br_6^{2-}$ исследованы на примерах солей $[P(C_6H_5)_4]_2B_6Cl_6\bullet(CH_3CN)_2$ и $[P(C_6H_5)_4]_2B_6Br_6\bullet(CH_3CN)_2$ при 147К (табл. 2, рис. 4.2.5-4.2.6) [21-24].

Таблица 2. Кристаллографические данные $(TPP)_2B_6X_6(CH_3CN)_2$ (X=Cl, Br)

Свойства \ Соединение		$(TPP)_2B_6Cl_6(CH_3CN)_2$	$(TPP)_2B_6Br_6(CH_3CN)_2$
Молекулярная масса		1065,01	1331,72
Пространственная группа		$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки			
(T=147±1	a (Å)	11,947 (3)	11,279 (7)
	b (Å)	12,551 (4)	12,077 (7)
	c (Å)	11,150 (3)	12,221(6)
	α (⁰)	118,85 (2)	115,59 (2)
	β (⁰)	88,68 (2)	90,99 (2)
	ɤ (⁰)	115,54 (2)	113,79 (2)
Объём элементарной ячейки, Å³		1284,59 (3)	1339,45 (5)
Мольный объём (см³/моль)		773,59	806,62
Z		1	1
Плотность, г/см³		1,377	1,651
$R_{анизо}$		0,033	0,062

TPP^+ тетрафенилфосфоний $(C_6H_5)_4P^+$

Оба соединения имеют триклинную сингонию, пространственную группу $P\bar{1}$. Анионы $B_6X_6^{2-}$ имеют форму почти правильного октаэдра с длинами связей: для $B_6Cl_6^{2-}$ d(B-B) 1,716 Å, d(B-Cl) 1,818 Å; для $B_6Br_6^{2-}$ d(B-B) 1,684, d(B-Br) 1,993 Å; для $B_6I_6^{2-}$ d(B-I) 2,183 (16) Å. Структуры обоих сольватированных гексагалогенгексаборатов не являются изотипными, но обладают определённым сходством. В обоих соединениях анионы образуют деформированные ГЦК-упаковки, причём центры двенадцати соседних анионов удалены на 11,2 и 13,1, а также 11,3 и 13,4 Å, соответственно. Катионы $(C_6H_5)_4P^+$ располагаются в близких тетраэдрических пустотах, а молекулы растворителя попарно занимают октаэдрические пустоты в этой упаковке. Особенно интересным является значительное изменение в B-B связях, которые наблюдаются под влиянием замещения в гексаборатах. В ряду $B_6H_6^{2-}$, $B_6Cl_6^{2-}$, $B_6Br_6^{2-}$ и $B_6I_6^{2-}$ наблюдается укорочение B-B связи в полиэдре B_6 от 1,721 (3) [23] до 1,716 (2) и от 1,684 (1) до 1,659 (9) Å [24]. Рассчитанные и экспериментально определённые полосы поглощения в ИК-спектрах соединений находятся в хорошем соответствии между собой.

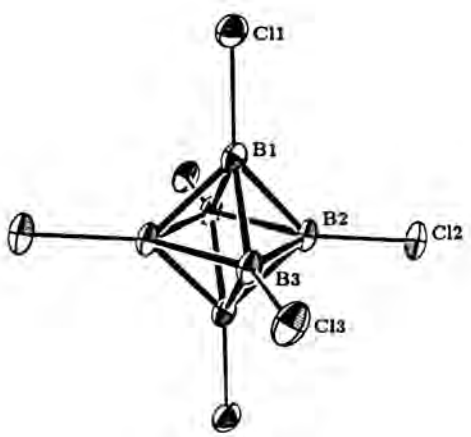


Рис. 4.2.5. Строение аниона $[B_6Cl_6]^{2-}$ по данным РСА

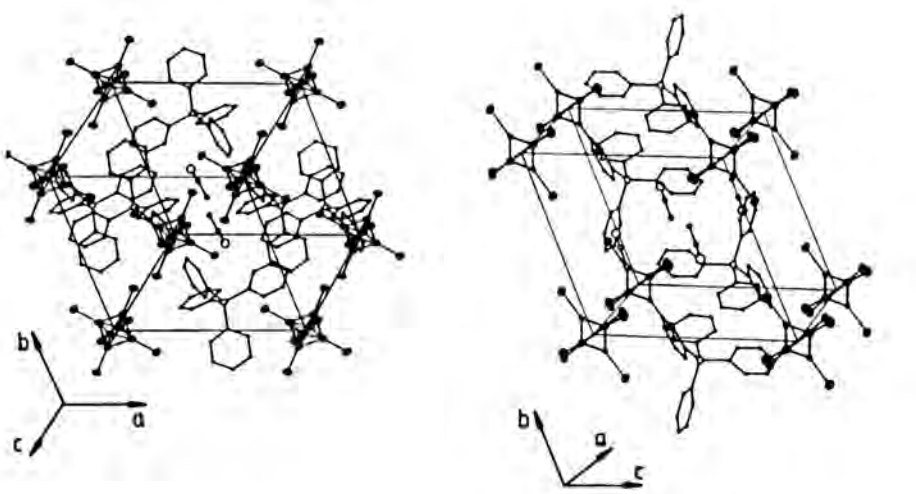


Рис. 4.2.6. Элементарные ячейки $(TPP)_2[B_6Cl_6](CH_3CN)_2$ (*слева*) и $(TPP)_2[B_6Br_6](CH_3CN)_2$ (*спарва*).

Для серий $B_6X_6^{2-}$ (X=Cl, Br, I) установлена корреляция между уменьшением длин связей d(B-B) и уменьшением силовых констант f_d(BB) (табл. 3).

Таблица 3. Длины связей и силовые константы для $Cs_2B_6X_6$ (X=Cl, Br, I)

Параметры	Длины B-X связей, Å		
	X=Cl	X=Br	X=I
d(BB)	1,716	1,684	1,659
d(BX)	1,818	1,993	2,183
f_d(BB), мдин/Å	1,30	1,39	1,45
f_d(BX), мдин/Å	4,01	3,18	2,30
f_d(BBB), мдин Å/рад.^{2}	0,11	0,06	0,15
f_d(BBX), мдин Å/рад.^{2}	0,54	0,50	0,50
f^1_{dd}(BB/BB), мдин/Å	-0,07	-0,04	-0,02
$f^{1}{}_{dd}$(BB/BB)^a, мдин/Å	0,23	0,20	0,21
f_{dd}(BX/BBB)^a, мдин Å/рад.^{2}	0,18	0,14	0,10
f_{dd}(BBX/BBB)^b, мдин Å/рад.^{2}	0,15	0,04	0,02
f^1_{dd}(BB/BX), мдин/Å	0,02		
f^*_{dd}(BBB/BBB), мдин Å/рад.^{2}	0,30		

Из нормальных координат $B_6X_6^{2-}$ следует сильное сопряжение в направлении молекулярных осей X-B…B-X [25, 26].

В октаэдрических структурах $B_6X_6^{2-}$ (X=Cl-I) все атомы бора симметрично эквивалентны, что наблюдается в ^{11}ВЯМР- спектрах [25, 26]. В спектрах имеется только острый синглет. В ^{11}ВЯМР- спектре $B_6H_6^{2-}$ синглет имеет химический сдвиг при δ=-13,5 м.д. с j (^{11}B-^{1}H)=145 Гц; что совпадает с данными [27]. По сравнению с сигналами в $B_{12}H_{12}^{2-}$ ^{11}ВЯМР сигнал в $B_6H_6^{2-}$ смещён на 1,4 м.д. в слабое поле. Порядок смещения синглетов в $B_6X_6^{2-}$: и $B_6H_6^{2-}$ (δ=-13,5 м.д.) < $B_6Cl_6^{2-}$ (δ=-17 м.д.) < $B_6Br_6^{2-}$(δ=-18,5 м.д.) < $B_6I_6^{2-}$(δ=-27,4 м.д.) объясняется усилением в этом ряду анизотропного эффекта [25, 28].

Таблица 4. ИК- и Раман-спектры $Cs_2B_6X_6^{2-}$ (X=H, Cl-I)

Частоты, $см^{-1}$	$Cs_2B_6H_6$		$Cs_2B_6Cl_6$		$Cs_2B_6Br_6$		$Cs_2B_6I_6$	
	ИК	Ра	ИК	Ра	ИК	Ра	ИК	Ра
υ_1, υ_s(BB), A_{1g}		986		1219		1208		1169
		993		1228		1218		1180
		998		1236		1227		1188
		1004						
υ_2, υ_s(BX), A_{1g}		2457		339		210		155
				326				
υ_3, υ(BB), E_g		932		981		947		902
		938						
		944						
		950						
υ_4, υ(BX), E_g		2412		n.b.		n.b.		n.b.
υ_5, $\delta(B_6)$, F_{2g}		762		746		752		755
		770		752		760		763
		778						
		787						
υ_6, $\delta([B_6]X_4)$, F_{2g}		814		n.b.		38		32
		826						
		833						
υ_7, υ_{as}(BB), F_{1u}								
υ_8, υ_{as}(X[B_6]X), F_{1u}	2432		1122		1091		1057	
υ_9, $\pi([B_6]X_4)$, F_{1u}			1140		1108		1075	
υ_1	1051		527		418		380	
		61			438		359	
	731		143	108	95	72	70	62

n.b. – не наблюдалось

Колебательные спектры $B_6X_6^{2-}$ очень похожи и показывают систематические сдвиги частот для X=Cl, Br, I. В каркасных колебаниях наблюдаются частоты υ_1 и υ_5, но также для ИК-активного антисимметричного колебания υ_7 наблюдается сильное изотопное расщепление. В Раман-спектрах частота υ_1 всегда более интенсивная, чем υ_3; обе смещаются как υ_7 с более тяжёлым заместителем в длинноволновую область. В отличие от этого частота чистого каркасного деформационного колебания υ_5 увеличивается от Cl- через Br- к I-соединению незначительно. По сравнению с жёстким B_6-кластером оболочка заместителя в ряду Cl, Br, I становится всё более деформируемой, что также выражается в высоких интенсивностях в Раман-спектрах. В твёрдых солях $Cs_2B_6X_6$ частоты υ_2 и υ_4 практически совпадают. В [23, 24, 26] рассчитаны структура и электронная плотность *клозо*-галогенгексаборатных анионов $B_6X_6^{2-}$ (X=H, Cl, Br, I) с применением метода псевдопотенциала Хартри-Фока. Интерпретация характера связывания осуществлялась методом оценки функции локализации электронов. Авторы анализируют также зависимость спектроскопических особенностей от изотопного состава (B^{10} и B^{11}) образцов. Потенциометрическое исследование pH зависимости реакции галоидирования с иодом показало почти постоянно стехиометрический путь без газовыделения [23, 24, 29, 32]. Частично галоидированные замещённые были получены в качестве интермедиатов в умеренных условиях

[24], а ещё лучше с применением N-галосукцинимидов NXS (X=Cl, Br, I) [26]. Конечно, в продуктах всегда присутствуют в небольшом количестве смеси замещённых. Так как скорость галоидирования на первых стадиях велика, то моно- и дизамещенные производные доступны с небольшими выходами, тогда как остальные получаются в высоких концентрациях. Чистые продукты получали методом препаративной хроматографии [24-27]. Важна также проблема изомерии. Тенденция к образованию цис/фас изомеров уменьшается в пределах серии Cl, Br, I и с увеличением степени галоидирования. В то время как в Cl^- и Br^- сериях для n=2, 3 и 4 пары геометрических изомеров образуются в различных соотношениях, в I-серии получены исключительно чистые транс - и мер-изомеры. В результате транс-$[B_6H_4I_2]^{2-}$, мер-$[B_6H_3I_3]^{2-}$ и транс-$[B_6H_2I_4]^{2-}$ выделены в стехиометрически чистой форме и с высокими выходами. В отличие от низкозамещённых производных галогензамещённые $B_6H_{6-n}X_n^{2-}$ с n=4, 5 и 6 устойчивы к действию разбавленных неорганических кислот довольно длительное время. Моногалогензамещённые продукты легко протонируются [28-30]

$B_6H_5X^{2-} + H^+ \leftrightarrow B_6H_6X^{2-}$ (рис. 4.2.7)

и при потенциометрическом титровании 0,1N NaOH значения pK_a равны 5,35; 5,0 и 4,65 для X=Cl, Br, I, соответственно [28, 29].

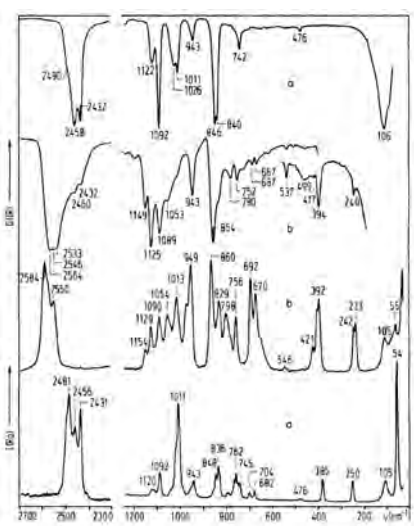


Рис. 4.2.7. ИК и КР спектры $Cs_2[B_6H_5Cl]$ (*a*) и $Cs[B_6H_6Cl]$ *(b)*, λ_O = 514,5 нм.

Вследствие разложения в сильно кислой среде протонирование более высокозамещённых производных трудно определяемо методом титрования. Протонирование монозамещённых с ^{11}ВЯМР определением миграции дополнительного протона выполнено для $B_6H_5X^{2-}$ с X=Cl-I, SCN, CH_3, C_2H_5, C_4H_9 и C_8H_{17} [21, 24, 30, 33]. Исследование протонирования и дейтерирования анионов $B_6H_5X^{2-}$ (X=Cl, Br, I) в интервале температур 180-300 К методом ^{11}ВЯМР спектроскопии показывает, что дополнительный протон начинает мигрировать ниже 210 К, что определяется расщеплением сигнала экваториальных атомов бора вследствие понижения симметрии от C_{4v} до C_s и располагается в антимодальной части ок-

таэдра по отношению к атому галогенов. Значения ^{11}ВЯМР сигналов в м. д. и константы спин-спинового взаимодействия в растворах CH_3CN при комнатной температуре приведены в таблице 5 (d – дублет, s – синглет).

Таблица 5. Значения ^{11}ВЯМР сигналов и константы спин-спинового взаимодействия монозамещённых $B_6H_5X^{2-}$ (X=H, Cl-I, D).

Анион	B(1) форма сигнала	δ м.д.	j Гц	B(2-5) форма сигнала	δ м.д.	j Гц	B(6) форма сигнала	δ м.д.	j Гц
$ClB_6H_6^-$	S	-1,0		d	-14,4	148	d	-30,3	160
$ClB_6D_6^-$	S	-1,3		S	-15,0		S	-30,8	
$BrB_6H_6^-$	S	-7,7		d	-14,0	150	d	-27,3	157
$BrB_6D_6^-$	S	-8,0		S	-14,4		S	-27,7	
$IB_6H_6^-$	S	-23,2		d	-13,2	149	d	-21,7	
$IB_6D_6^-$	S	-23,3		S	13,5		S	-22,1	
$B_6H_6^{2-}$	d	-13,2	103	-			-		
$B_6H_7^-$	d	-13,6	147	-			-		
$B_6D_7^-$	S	-13,9		-			-		

Для галогензамещённых *клозо*-гексаборатов исследован процесс дейтерирования и показано, что скорость обмена H/D уменьшается в соответствии с увеличением их основного характера в ряду Cl>Br>I и особенно с ростом степени галоидирования, причём H/D обмен протекает через протонированные формы. Так как протонирование сильно затрудняется с ростом степени замещения и разложением соединений с увеличением кислотности, то, например, иодпроизводные с тремя или больше атомами иода не дейтерируются. Так, получить замещённые $[B_6D_nI_{(6-n)}]^{2-}$ (n=1-3) иодированием $B_6D_6^{2-}$ есть эксклюзивный синтетический путь [29, 30]. Особенностью кинетики дейтерирования галогензамещённых $B_6H_{6-n}X_n^{2-}$ является то, что протон обменивается с различной скоростью для различных изомеров. Например, атомы водорода в антимодальной позиции к атомам галогенов в галогензамещённых $B_6ClH_5^{2-}$ и $B_6Cl_3H_3^{2-}$ обмениваются в 100 раз быстрее по сравнению с другими экзо-полиэдрическими атомами водорода. Этот антиподальный эффект [30, 31] можно рассматривать как аналог транс-эффекта И.И. Черняева в координационных соединениях [34, 35]. Это особенно проявляется на серии смешанных гексагало-*клозо*-гексаборатах. Получение геторолептических производных $[B_6X_nY_{(6-n)}]^{2-}$ (n=1-5; X≠Y=Cl, Br, I) осуществляется по реакции $[B_6H_nX_{(6-n)}]^{2-}$ с соответствующими галогенами или N-галосукцинимидом в водном щелочном растворе [26, 36]. Однако успешное галоидирование по связи B-H идёт только в том случае, если вводимый галоген является более электроположительным по сравнению с уже имеющимся в составе аниона $[B_6H_nX_{(6-n)}]^{2-}$. Иными словами, для получения гетеролептических галогенпроизводных гексаборатов сначала нужно вводить более электроотрицательный галоген, а затем более электроположительный, например:

$[B_6Cl_nH_{(6-n)}]^{2-} + (6-n)Br_2 \rightarrow [B_6Cl_nBr_{(6-n)}]^{2-} + (6-n)HBr$ (n=1-5)

$[B_6Cl_nH_{(6-n)}]^{2-} + (6-n)I_2 \rightarrow [B_6Cl_nI_{(6-n)}]^{2-} + (6-n)HI$ (n=1-5)

$[B_6Br_nH_{(6-n)}]^{2-} + (6-n)I_2 \rightarrow [B_6Br_nI_{(6-n)}]^{2-} + (6-n)HI$ (n=1-5)

Другой порядок замещения исключается, например хлорирование или бромирование частично иодпроизводных гексаборатов. Для анионов $B_6H_6^{2-}$ синтезированы все члены рядов $B_6X_{(6-n)}Y_n^{2-}$. При обработке гексагало-*клозо*-гек-

саборатов в растворе дихлорметана бромом, $(SCN)_2$, BrF_3 или $KBrF_4$ наблюдается образование ион-радикалов типа $[B_6Cl_6]^{\bullet-}$ [37, 38]. Все ион-радикалы интенсивно окрашены: $[B_6I_6]^{\bullet-}$ – тёмно-синий, $[B_6Br_6]^{\bullet-}$ –оранжевый, $[B_6Cl_6]^{\bullet-}$ – жёлто-зелёный. Известны все структуры этих радикалов [37, 38]. Эти ион-радикалы стабильны и имеют борные остовы, близкие к октаэдрическим гексаборатам. Радикальные анионы и некоторые смешанные галогензамещённые типа $[B_6X_nY_{(6-n)}]^{\bullet-}$ (X≠Y=Cl, Br, I), растворённые в дихлорметане, проявляют интенсивные ЭПР сигналы. Все соединения являются изоструктурными. В серии $B_6X_nY_{(6-n)}^{2-}$ наблюдается значительная дисперсия ^{11}ВЯМР сигналов, для B(X) атомов в низкое поле, для B(Y) атомов в более высокое по сравнению с $B_6X_6^{2-}$ и $B_6Y_6^{2-}$ (электроотрицательность X>Y), соответственно (рис. 4.2.8).

Кроме того, химические сдвиги вызваны также взаимным антиподальным эффектом между парами противоположных атомов бора, имеющих различные заместители. По химическим сдвигам δ (^{11}B) серии смешанных гексагало-*клозо*-гексаборатов $B_6X_nY_{(6-n)}^{2-}$ (X≠Y=Cl, Br, I; n=5-2) (рис. 4.2.9) выполнен анализ линейной регрессии [37].

В зависимости от геометрической позиции заместителей в симметричном X-B…B-X и Y-B…B-Y и асимметричном X-B…B-Y расположениях кластерных анионов и их взаимных влияний на электронную плотность при замещённых ^{11}B ядрах антиподальный эффект Al рассчитан как разница между ^{11}B сдвигами соответствующих асимметричных и симметричных расположениях для данного значения n в соответствии с уравнением [32]

$$Al=\delta(^{11}B)_{асим.}-\delta(^{11}B)_{сим.}$$

Колебательные спектры и их нормальный координатный анализ 24-х смешанных гетеролептических галогенгексаборатов $B_6X_nY_{(6-n)}^{2-}$ (n=1-5; X≠Y=Cl, Br, I), включая пары геометрических изомеров для n=2, 3, 4 с использованием длин связей и силовых констант для гомолептических

Соединение	δ	Инт.	Номер атома
$(TBA)_2B_6Cl_6$	−17,4	1	B(1−6)
$(TBA)_2B_6Br_6$	−18,5	1	B(1−6)
$(TBA)_2B_6I_6$	−24,7	1	B(1−6)
$(TBA)_2B_6ClBr_5$	−14,1	1	B(1)
	−19,4	5	B(6), B(2−5)
$(TBA)_2B_6ClI_5$	− 6,3	1	B(1)
	−26,4	4	B(2−5)
	−28,2	1	B(6)
$(TBA)_2B_6BrI_5$	−11,9	1	B(1)
	−26,0	5	B(6), B(2−5)
cis-$(TBA)_2B_6Cl_2Br_4$	−14,8		B(1, 2)
	−20,1		B(3, 5) B(4, 6)
cis-$(TBA)_2B_6Cl_2I_4$	− 8,5		B(1, 2)
	−28,6		B(3, 5)
	−29,7		B(4, 6)
cis-$(TBA)_2B_6Br_2I_4$	−13,3		B(1, 2)
	−27,3		B(3, 5), B(4, 6)
trans-$(TBA)_2B_6Cl_2Br_4$	−15,6		B(1, 6)
	−20,1		B(2−5)
trans-$(TBA)_2B_6Cl_2I_4$	−11,6		B(1−6)
	−28,6		B(2−5)
trans-$(TBA)_2B_6Br_2I_4$	−14,5		B(1, 6)
	−27,3		B(2−5)
fac-$(TBA)_2B_6Cl_3Br_3$	−15,5*	1	B(1−3)
	−21,0*	1	B(4−6)
fac-$(TBA)_2B_6Cl_3I_3$	−10,0*	1	B(1−3)
	−31,5*	1	B(4−6)
fac-$(TBA)_2B_6Br_3I_3$	−14,7*	1	B(1−3)
	−28,9*	1	B(4−6)
mer-$(TBA)_2B_6Cl_3Br_3$	−16,1	1	B(1, 6), B(2)
	−20,7	1	B(3, 5), B(4)
mer-$(TBA)_2B_6Cl_3I_3$	−10,3	1	B(2)
	−13,0	2	B(1, 6)
	−30,5	2	B(3, 5)
	−31,8	1	B(4)
mer-$(TBA)_2B_6Br_3I_3$	−15,4	1	B(1, 6), B(2)
	−28,6	1	B(3, 5), B(4)
cis-$(TBA)_2B_6Cl_4Br_2$	−16,3	2	B(1, 6), B(2, 3)
	−22,0	1	B(4, 5)
cis-$(TBA)_2B_6Cl_4I_2$	−12,0	1	B(2, 3)
	−14,4	1	B(1, 6)
	−33,5	1	B(4, 5)
cis-$(TBA)_2B_6Br_4I_2$	−16,3	2	B(1, 6), B(2, 3)
	−30,3	1	B(4, 5)
trans-$(TBA)_2B_6Cl_4Br_2$	−16,5	2	B(1, 2, 4, 6)
	−21,1	1	B(3, 5)
trans-$(TBA)_2B_6Cl_4I_2$	−14,5	2	B(1, 2, 4, 6)
	−32,7	1	B(3, 5)
trans-$(TBA)_2B_6Br_4I_2$	−16,4	2	B(1, 2, 4, 6)
	−29,7	1	B(3, 5)
$(TBA)_2B_6Cl_5Br$	−16,9	5	B(1, 2, 4, 6), B(3)
	−22,7	1	B(5)
$(TBA)_2B_6Cl_5I$	−13,7	1	B(3)
	−16,1	4	B(1, 2, 4, 6)
	−35,3	1	B(5)
$(TBA)_2B_6Br_5I$	−17,4	5	B(1, 2, 4, 6), B(3)
	−31,9	1	B(5)

Рис. 4.2.8. ^{11}B – ЯМР сигналов для $(TBA_2)B_6X_nY_{6-n}$

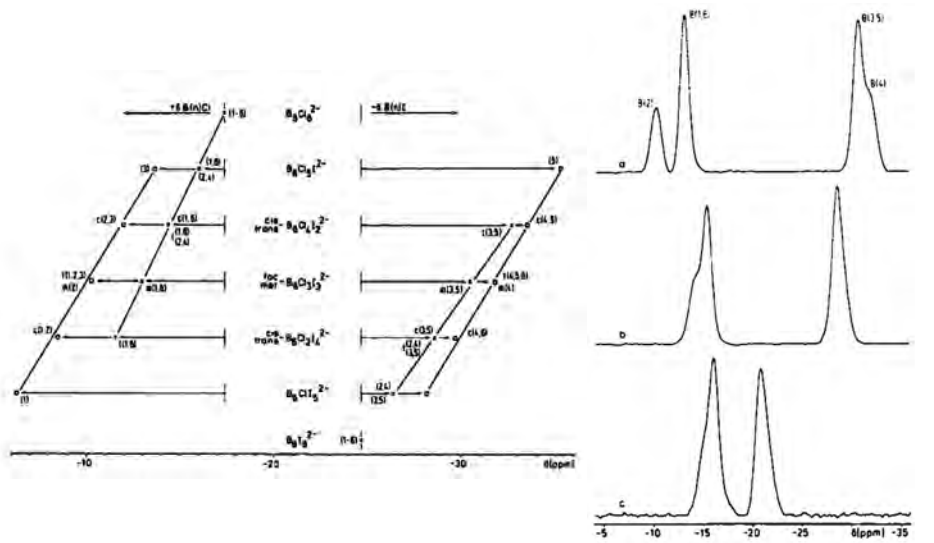


Рис. 4.2.9 ^{11}B-ЯМР спектры $(TBA)_2[B_6Cl_3I_3]$ (a), $(TBA)_2[B_6Br_3I_3]$(b), $(TBA)_2[B_6Cl_3Br_3]$ (c) (*справа*) и химические сдвиги хлоро-иодо гексаборатов с различным соотношением галогенов в составе *(слева)*.

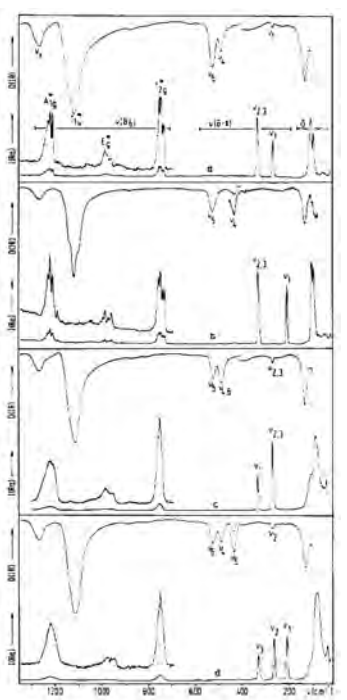


Рис. 4.2.10. ИК (комнатная температура) и КР спектры (80 К) $Cs_2[B_6Cl_5Br]$ *(a)*, *транс-*$Cs_2[B_6Cl_4Br_2]$ *(b)*, *цис-*$Cs_2[B_6Cl_4Br_2]$ (c), $Cs_2[B_6Cl_3Br_3]$ *(d)*.

частиц $B_6X_6^{2-}$ приведёны в [37]. На рис. 4.2.10 приведены ИК (при комнатной температуре) и Раман-спектры (80К) соединений $Cs_2B_6Cl_5Br$ (a), транс- $Cs_2B_6Cl_4Br_2$ (b), цис- $Cs_2B_6Cl_4Br_2$ (c) и мер- $Cs_2B_6Cl_3Br_3$ (d).

Сильное возрастание анизотропии при замещении Cl на Br и особенно на I с g_1=2,04 $g_{2=}$1,66 и g_3=1,15 объясняется ростом участия орбиталей галогена в отдельно занятых молекулярных орбиталях ($SOMO_s$) кластера [25]. Эти же авторы получили мер-радикалы $[B_6X_nY_{(6-n)}]^{\bullet-}$ со смешанными заместителями из окисляемых дианионных прекурсоров и детально исследовали методами колебательной и UV спектроскопии. Что касается фторпроизводных гексаборатного аниона $B_6H_6^{2-}$, то синтезирован только монозамещённый $B_6H_5F^{2-}$ [41, 42]. Применение различных фторирующих агентов было безрезультатно из-за их кислотного характера. С XeF_2 в дихлорметане было синтезировано фторпроизводное при -60^{0}C, хотя и с

очень низким выходом. Прогресс во фторировании $B_6H_6^{2-}$ был достигнут при применении бис-(тетрафторобората) 1-(хлорометил)-4-фторо-1,4-диазабицикло-[2,2,2]октана (сокращенно: TEDA-$[BF_4]_2$) (рис. 4.2.11) [40, 41], обладающего необходимыми для этого аниона фторирующими свойствами.

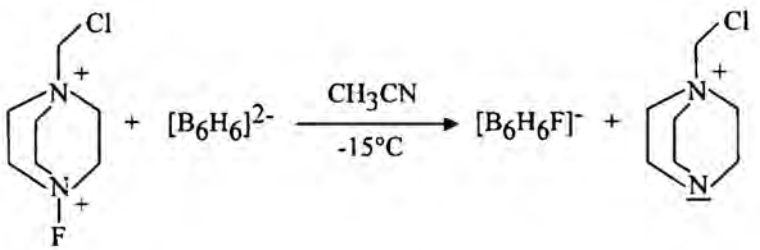


Рис. 4.2.11. Схема фторирования аниона $[B_6H_6]^{2-}$.

Однако фторирование привело только к синтезу монофторпроизводного $B_6H_5F^{2-}$. В среде с катионом Cs^+ выделен с 50% выходом $Cs_2B_6H_5F$. Анион $B_6H_5F^{2-}$ легко протонируется:

$B_6H_5F^{2-}\ H_2O \leftrightarrow B_6H_6F^- + OH^-$

Протонированная форма обычно осаждается в виде $[(C_4H_9)_4N]B_6H_6F$ и при растворении в дихлорметане депротонируется при прибавлении ацетата цезия в форме $Cs_2B_6H_5F$. Соли $B_6H_5F^{2-}$ со щелочными металлами хорошо растворимы в воде, и в растворе существует равновесие:

$B_6H_5F^{2-} + H_2O \leftrightarrow B_6H_6F^- + OH^-$

Соли с органическими катионами растворимы в обычных органических растворителях. ^{11}B- и $^{11}B\{^1H\}$ЯМР спектры $B_6H_5F^{2-}$ (рис. 4.2.12) показывают типичную картину для монозамещённого *клозо*-гексабората с δ=+9,3; -17,1 (j=145,9 Гц и -40,6 м.д. (j=147,1 Гц).

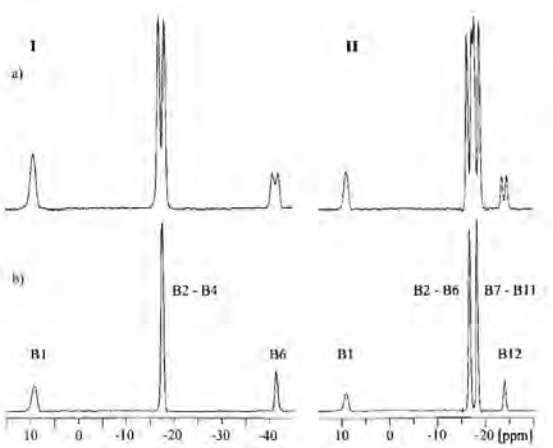


Рис. 4.2.12. ^{11}B- (a) и ^{11}B-$\{^1H\}$-ЯМР спектры ТВА$[B_6H_6F]$ (I) и $(TBA)_2[B_{12}H_{11}F]$ (II).

Отношение интегральных интенсивностей 1:4:1. ^{19}F-ЯМР спектр $B_6H_5F^{2-}$ содержит типичные квадруполи вследствие взаимодействия ядер ^{11}B с I=3/2 с δ(^{19}F)=-212,8 $^1j(^{19}F, ^{11}B)$=63 Гц и δ=-209,5 для протонированного и депрото-

нированного соединения, соответственно [40, 41]. На рис. 4.2.13 представлены ИК- и Раман-спектры $Cs_2B_6H_5F$ [41]. Валентные колебания B-H связи в $Cs_2B_6H_5F$ особенно в Раман-спектре немного смещены к более высоким числам по сравнению с $Cs_2B_6H_6$ и варьируют от 2474 до 2428 $см^{-1}$.

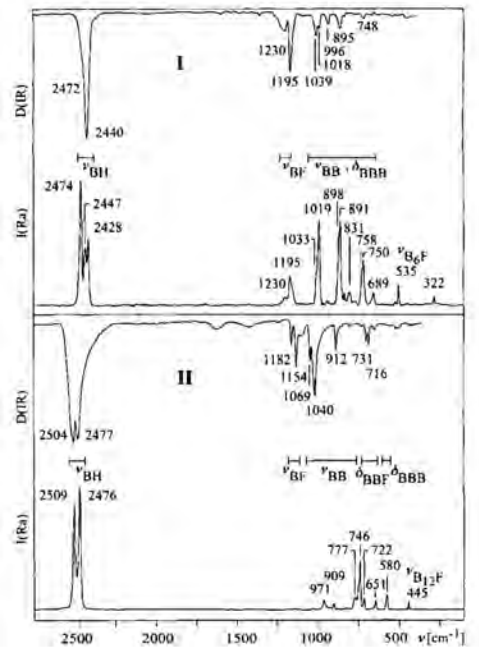


Рис. 4.2.13. ИК и КР спектры $Cs_2[B_6H_6F]$ (I) и $Cs_2[B_{12}H_{11}F]$ (II).

Рассчитанные длины связей: B-F и B-B равны 1,434 и 1,725-1,739 Å, соответственно [38, 41]. При иодировании элементарным иодом в растворе KI ири pH=9 образуется полностью замещённый анион $[B_6FI_5]^{2-}$ [42]

$$B_6H_5F^{2-} + 5I_2 \leftrightarrow B_6FI_5^{2-} + 5HI$$

Для монокристаллов $(CH_2Py_2)[B_6FI_5]$ выполнен РСА (рис. 4.2.14) [38]: орторомбическая сингония с пр. гр. P_{nma}; B-F 1,41(2); B-I в пределах 2,13-2,16(2); B-B в пределах 1,69(2) для B6-B(2) и B6-B4(2) до 1,75(3) Å для B1-B2.

^{11}BЯМР-спектр $B_6FI_5^{2-}$ показывает типичные сигналы галоидированных *клозо*-гексаборатов с c_{4v}-симметрией, а именно три синглета при δ=+3,8 (B6)-30,1 (B2-B4) и -33,3 м.д. (B1) с соотношением интенсивностей 1:4:1. В ^{19}FЯМР спектре наблюдается квартет при δ=247,6 м.д. с КССВ (с^{11}B) 54 Гц.

Этот метод фторирования аниона $B_6H_6^{2-}$ был использован для синтеза фторзамещённых $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [40, 41, 43-45]. В отличие от галогенгексаборатов окисление $B_6H_6^{2-}$ приводит к иным результатам. Так, в растворе дихлорметана окисление $B_6H_6^{2-}$ дибензолпероксидом происходит образование димера через связь B-B: $[H_6B_6 – B_6H_6]^{4-}$, причём анион является дважды протонированным со связью B-B в 1,70 Å. Депротонирование протекает

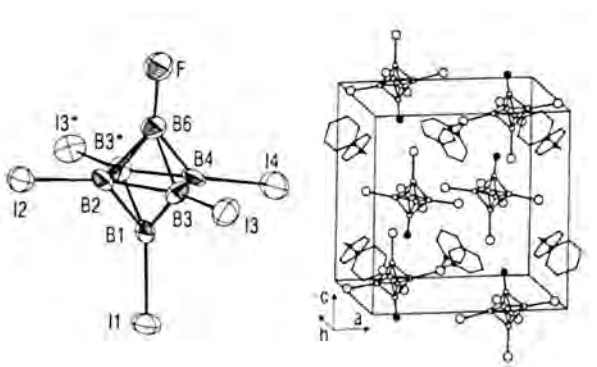


Рис. 4.2.14. Структура аниона $[B_6FI_5]^{2-}$ и элементарная ячейка $(CH_2Py)[B_6FI_5]$.

в две стадии: сначала $[H_6B_6$ - $B_6H_5]^{3-}$ и затем $[H_5B_6$ - $B_6H_5]^{4-}$ (рис. 4.2.15). Оба аниона выделены в виде солей с $[(C_6H_5)_4P]^+$ и Cs^+ [47]. Более удивительно окисление $Cs_4[H_6B_6$ - $B_6H_5]$ N-бромсукцинимидом при pH>9 с образованием $B_7Br_7^{2-}$ [45].

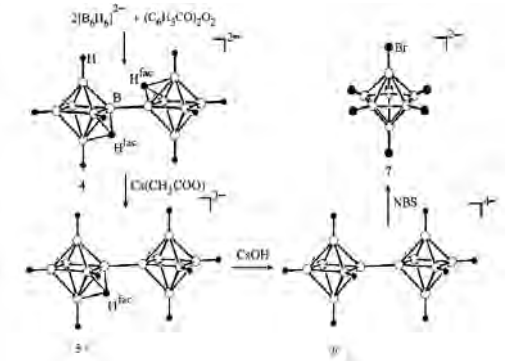


Рис. 4.2.15. Структура аниона $[B_6FI_5]^{2-}$ и элементарная ячейка $(CH_2Py)[B_6FI_5]$.

К галогензамещённым гексаборатам близки по свойствам т. н. псевдогалогенидные аналоги с заместителями CN^-, SCN^-, $SeCN^-$, SH^-, NCS^-, $NCSe^-$ [46, 47,53,54].

Так, при реакции $B_6H_6^{2-}$ с псевдогалогенами $(SCN)_2$ или $(SeCN)_2$ в дихлорметане образуются протонированные замещённые анионы $[B_6H_6(SCN)]^-$ и $[B_6H_6(SeCN]^-$ в форме солей цезия [46-48]. Заместители присоединяются к атомам бора через связи B-SCN и B-SeCN. Взаимодействие $B_6H_6^{2-}$ с дицианом, образующимся в процессе реакции $KCN + CuSO_4$ в водной щелочной среде, образуются $[B_6H_5(CN)]^{2-}$ и $[B_6H_4(CN)_2]^{2-}$ [53]. Аналогично получено и замещение с другими псевдогалогенидными анионами.

4.2.2 $B_7X_7^{2-}$ (X=Br)

Галогенпроизводные семивершинного $B_7H_7^{2-}$, синтезированные реакцией замещения связи B-H на B-X неизвестны. Вместе с тем, как отмечено в разделе по $B_6X_6^{2-}$, при бромировании $(TBA)_2[B_6H_6$-$B_6H_6]$ (продукт протонирования $[H_5B_6$-$B_6H_5]^{4-}$) N-бромсукцинимидом в щелочной среде (pH≥9) и температуре около 0^0C, после нейтрализации с NaH_2PO_4 из раствора осаждают $[(C_5H_5N)CH_2][B_7Br_7]$ добавлением $[(C_5H_5N)_2CH_2]Br_2$ [44-45].

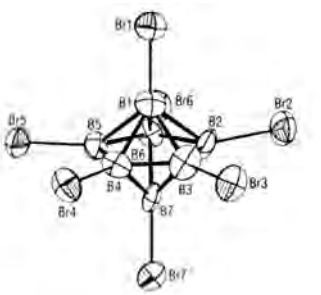


Рис. 4.2.16. Строение аниона $[B_7Br_7]^{2-}$ по данным РСА

Структура $[(C_5H_5N)_2CH_2][B_7Br_7]$ относится к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/a$. Анион $B_7Br_7^{2-}$ полностью соответствует пентагональной бипирамиде (рис. 4.2.16) и имеет межатомные расстояния: B-B 1,63-1,83(2) Å, B-Br 1,96-1,98(2) Å.

В ^{11}ВЯМР-спектре наблюдаются два синглета с относительной интенсивностью 2:5. Апикальные атомы бора B1 и B7 имеют δ=-23,3 м. д. и экваториальные B2-B6 с δ=-0,1 м. д. Известна и нейтральная частица B_7Br_7, идентифицированная методом ^{11}ВЯМР в реакции диспропорционирования B_2Br_4 при пиролизе [2, 4, 7, 11, 13, 39]:

$$B_2Br_4 \xrightarrow{T} B_7Br_7 + B_8Br_8 + B_9Br_9 + B_{10}Br_{10} + BBr_3$$

Выход бромированных кластеров составляет ~ 50%, причём семивершинник B_7Br_7 является наименее стабильным в этом ряду, при 200^0C кластер B_7Br_7 разлагается. ^{11}ВЯМР-спектр B_7Br_7 содержит только синглет с химическим сдвигом δ=69,5 м.д. Аналогичные процессы с B_2Cl_4 и B_2I_4 не дают замещённых $B_7Cl_7^{2-}$ и $B_7I_7^{2-}$.

4.2.3 $B_8X_8^{2-}$ (X=Br)

Анион $B_8H_8^{2-}$ непосредственно бромируется гипобромитом в щелочном растворе при 90^0C, и продукт осаждается в форме тетраметиламмониевой соли $[(CH_3)_4N]_2B_8H_2Br_6$. Структура аниона установлена с ^{11}ВЯМР и колебательными спектрами [39] и близка к структуре исходного $B_8H_8^{2-}$. Несмотря на многочисленные оптимистические расчёты [8, 11-13, 15, 55], показывающие возможность существования дианионов $B_8X_8^{2-}$ (X=F, Cl, Br, I), все синтетические поиски пока не дали результатов.

Для восьмивершинных галогенборатов известны и изучены нейтральные полиэдрические B_8X_8 (X=Cl-I) со структурой, близкой к $B_8H_8^{2-}$ [2, 7-14]. Они не являются продуктами галогенирования октабората $B_8H_8^{2-}$ и известны для B_8X_8 с X=Cl-I, но не известны для фторидов. Введение анионов фтора как сильных σ-акцепторов/π-доноров ведёт к отклонению от правила Уэйда-Мингоса (2n+2) в $B_8F_8^{2-}$, что отражается на искажении структуры остова от ожидаемой D_{2d} до C_{2v}, к *нидо*-остову с прямоугольной «открытой» гранью. Атом хлора с его электроотрицательностью, между фтором и водородом, энергетически не расположен к структуре C_{2v} для остова $B_8Cl_8^{2-}$, но тем не менее уменьшает энергетическую щель между *клозо*- и *нидо*-типами структур. В дополнение, присутствие σ-акцептора/π-донора в виде заместителей-галогенов увеличивает пространственные диатропные кольцевые токи в пределах восьмивершинных дианионных остовов $B_8X_8^{2-}$. В противоположность дианионовым остовам, нейтральные восьмивершинные полиэдрические частицы сохраняют в целом *клозо*-дельтаэдрическую структуру даже при введении атома фтора. Влияние галогензаместителя хорошо иллюстрируется значениями NICS, демонстрирующих сужающий магнитный ароматический характер B_8F_8, неароматический характер B_8Cl_8 и антиароматический характер B_8H_8 [55]. Одним из удивительных аспектов полиэдрических B_nX_n является тот факт, что, несмотря на надёжные теоретические расчёты и обобщения, экспериментально фториды B_nF_n не получены. Нет даже однозамещённых фторпроизводных. В целом можно заключить, что сравнение геометрии атомных остовов и функций электронной локализации показывает, что нейтральные полиэдрические галогенбораны B_nH_n (n=6-12) намного ближе к их нейтральным полиэдрическим *клозо*-боратам $B_nH_n^{2-}$, чем к их дианионным аналогам $B_nX_n^{2-}$ [2, 11, 15].

Наиболее легко получается B_8Cl_8 пиролизом B_2Cl_4 либо в растворителе, либо без него [7, 11, 12, 14, 15]:

$$8\ B_2Cl_4 \rightarrow B_8Cl_8 + 8BCl_3$$

Его структура была решена Липсоком и сотр. в 1959 году [7], она аналогична структуре $B_8H_8^{2-}$ [57]. Уточнённый борный остов B_8Cl_8 приведён на рис. 4.2.17. Связи B-Cl находятся в пределах 1,720-1,746 Å [14, 15].

Все восьмивершинники B_8H_8 представляют собой полиэдрический дельтаэдр. Хотя частицы B_8Br_8 и B_8I_8 также получаются таким же методом из B_2Br_4 и B_2I_4, но их можно получить также при реакции B_8Cl_8 с комбинацией BBr_3 и $AlBr_3$ при 100^0C [2]. В отсутствии растворителя B_8Cl_8 и B_8Br_8 стабильны при нагревании до 200^0C [11, 12]. В большинстве случаев взаимодействие B_8Cl_8 с различными реагентами приводит к девятивершинным остовам [15, 57]: так с B_2H_6 образуются HB_9Cl_8, B_9Cl_9 и B_9Cl_7, с Li(t-Bu) образуются как нейтральный $[B_9(t\text{-}Bu)_9]$, так и анион $[B_9(t\text{-}Bu)_9]^{2-}$ [15, 55, 57].

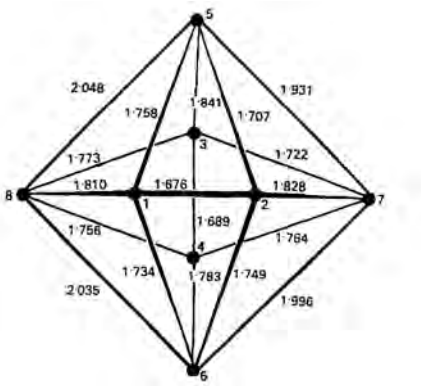


Рис. 4.2.17. Длины связей в кластере B_8Cl_8

Одной из особенностей химии B_8Cl_8 является высокая способность присоединять водород, например B_8Cl_8 при 100^0C легко реагирует с избытком пентана C_5H_{12} с образованием пентена C_5H_{11} и $H_nB_9Cl_{9-n}$ (n=0-5). Примерно 4 моля пентена образуются на моль B_8Cl_8 [15]. Подобным образом с B_8Cl_8 реагирует CH_2Cl_2 с образованием девятивершинных кластеров B_9Cl_9, HB_9Cl_8 и $H_2B_9Cl_7$ вместе с C_2HCl_3 [15, 57].

Для нейтральных структур значения NICS указывают, что B_8F_8 обладает ароматичностью, B_8Cl_8 существенно неароматичен, а B_8H_8 антиароматичен. В таблице 6 приведены вычисленные значения NICS.

Таблица 6. Значения NICS для $B_8X_8^{2-}$ (X=H, F, Cl).

Анион	Группа симметрии	NICS, м.д.
B_8H_8	D_{2d}	+9,1
$B_8H_8^{2-}$	D_{2d}	-16,8
B_8F_8	D_{2d}	-13,8
$B_8F_8^{2-}$	C_{2d}	-30,5
B_8Cl_8	D_{2d}	+0,5
$B_8Cl_8^{2-}$	D_{2d}	-22,1

В [55] представлены результаты детального теоретического исследования влияния галогензамещения на свойства восьми- и девятивершинного борного полиэдрического кластера; рассчитаны также значения ядерно-независимых химических сдвигов (NICS), было установлено, что замещение галогенами в борановых остовах значительно влияет не только на их геометрию, но и на магнитные свойства.

Так сильно σ-акцепторные/π-донорные свойства атомов фтора в $B_8F_8^{2-}$ приводят к отклонению от правила Уэйда и искажению борного остова от ожидаемой D_{2d} структуры и образованию C_{2v} структуры *нидо*-типа с прямоугольной «открытой» гранью. Атом хлора, имеющий промежуточное значение электроотрицательности между фтором и водородом, энергетически не способен образовать C_{2v}- структуру для $B_8Cl_8^{2-}$, но тем не менее уменьшает «разрыв»

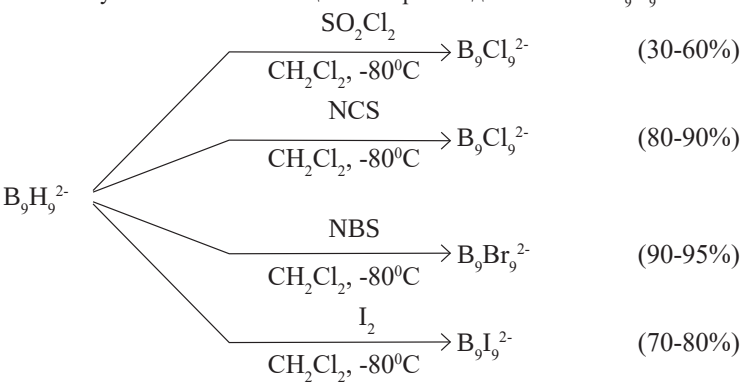
между структурами *клозо*- и *нидо*-типа. В дополнение, галогеновые заместители с σ-акцепторными/π-донорными свойствами увеличивают 3-мерные диатропные кольцевые токи в пределах 8-вершинных остовов анионов $B_8X_8^{2-}$. В отличие от дианионов, нейтральные 8-вершинные кластеры B_8X_8 всегда сохраняют *клозо*-дельтаэдрическую структуру даже для X=F.

Таким образом, наличие галогенов в качестве заместителей в полиэдрических кластерах B_8 и B_9 увеличивает пространственные диатропные кольцевые токи в пределах $B_8X_8^{2-}$ и $B_9X_9^{2-}$. Нейтральные *клозо*-борановые полиэдрические структуры, в отличие от анионных аналогов, характеризуются сильной паратропностью [55] и имеют 2n остовных электронов. Подобную тенденцию отметил ещё Аихара в [195] на основании расчётов резонансных энергий с применением теории графов для полиэдрических борановых дианионов, когда нейтральные B_nX_n были ещё мало изучены. Он же предсказал возможность синтеза B_nCl_n (n=8-12). Существование и стабильность этих нейтральных галогенпроизводных объясняют экстенсивным π-связывающим донированием на полиэдры [3, 8, 196, 197].

4.2.4 B_9X_9 (X=Cl-I)

Процессы взаимодействия солей с анионом $B_9H_9^{2-}$ с различными галогенирующими агентами в дихлорметане при -80^{0}C легко приводят к полному галогенированию с образованием анионов $B_9X_9^{2-}$ (X=Cl, Br, I) [62]. Все эти соединения, в отличие от исходных, устойчивы не только в щелочных, но и в кислотных растворах [8, 62-65]. Схему 1 синтеза галогензамещённых можно представить как в [3, 6, 63]:

Схема 1. Получение галогензамещённых производных аниона $B_9H_9^{2-}$



NCS и NBS: N- хлоро- и N-бромосукцинимид, соответственно. Применяют и другие галоидирующие реагенты, например гипобромит натрия NaOBr и др. Структура $B_9X_9^{2-}$ в форме 3-шапочной тригональной призмы, как и дианион $B_9H_9^{2-}$, разупорядочена [8, 46, 62, 64], и поэтому в зависимости от применяемых методов исследования её относят либо к $C_{4v,}$ либо к D_{3h} симметрии (рис. 4.2.18) [63]. В [8] приведены результаты РСА $[(C_4H_9)_4N]_2[B_9Br_9]\bullet CH_2Cl_2$ (рис. 4.2.19).

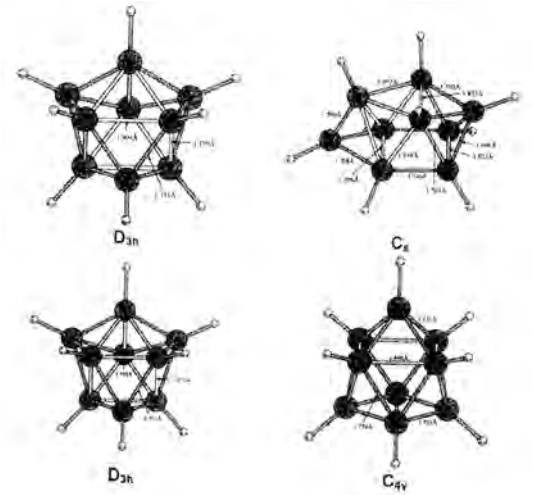


Рис. 4.2.18. Различные виды симметрии в структурах B_9H_9

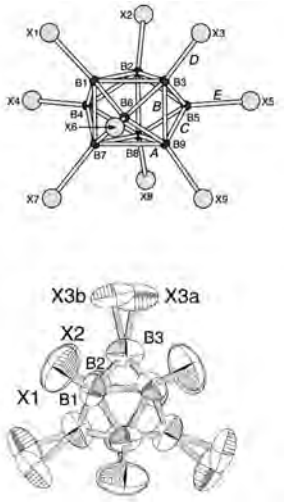


Рис. 4.2.19 Трёхшапочная тригональная призма B_9X_9 (сверху); Строение B_9X_9 с симметрией C_3 (снизу).

В ^{11}ВЯМР-спектрах всех галогенпроизводных $B_9X_9^{2-}$ (X=Cl-I) наблюдаются две полосы с соотношением интегральных интенсивностей 1:2 (сигнал от шестикоординированных атомов бора находится в более сильном поле, что соответствует геометрии трёхшапочной треугольной призмы D_{3h} (табл. 7) [8, 63].

Таблица 7. Данные ^{11}ВЯМР- спектров $B_9X_9^{2-}$ (X=Cl-I)

Анион	Химические сдвиги м.д.	Соотношение интегральных интенсивностей
$B_9Cl_9^{2-}$ $B_9Br_9^{2-}$ $B_9I_9^{2-}$	-1,45; -5,49 -0,77; -8,15 -3,14; -16,00	1:2 1:2 1:2
$B_9H_9^{2-}$	-2,7 -20,5	3 B(4-6) 6 B(1-3), B(7-9)

При галоидировании аниона $B_9H_9^{2-}$ в водном щелочном растворе с недостатком N-галогеносукцинимидов выделены монозамещённые в форме соединений с тетрафенилфосфонием $[(C_6H_5)_4P]_2B_9H_8X$ (X=Cl, Br, I) [16, 18]. Для всех монопроизводных определена структура методом РСА (рис. 4.2.20).

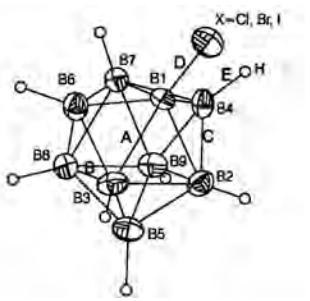


Рис. 4.2.20. Фрагмент кристаллической структуры $(Ph_4P)_2[1\text{-}XB_9H_8]*CH_3CN$ (X = Cl, Br, I).

Процесс проявляет определённо региоселективный характер. Во всех случаях замещения образуется только один изомер: атом галогена замещает один атом водорода при одном из высококоординированных атомов бора. Это подтверждается и данными ^{11}ВЯМР спектров. Для монозамещённых в ^{11}ВЯМР спектрах наблюдается шесть сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:2:2:1:1, т. е. спектры ^{11}ВЯМР подтверждают геометрию треугольной трёхшапочной призмы с одним заместителем при призматическом атоме бора [3, 64]. Заместитель при B(1) смещает сигнал в область более сильного поля относительно $B_9H_9^{2-}$ (два сигнала при -2,7 и -20,5 м. д. с соотношением интенсивностей 1:2) [67], в результате он даёт сигналы при -5,3; -9,7; -16,9 м.д. для Cl-, Br- и I- замещённого производного, соответственно (рис. 4.2.21).

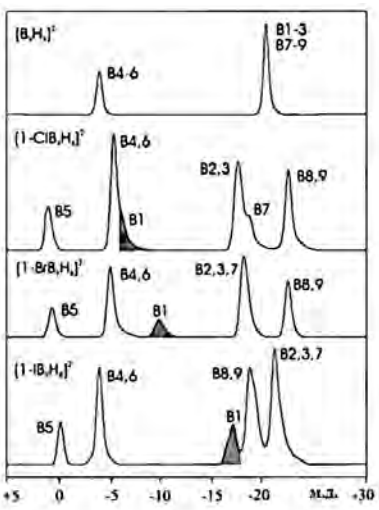


Рис. 4.2.21. ^{11}B-{^{1}H}-ЯМР спектр $((C_6H_5)_4P)_2[1\text{-}XB_9H_8]$ (X = Cl, Br, I) in CD_3CN.

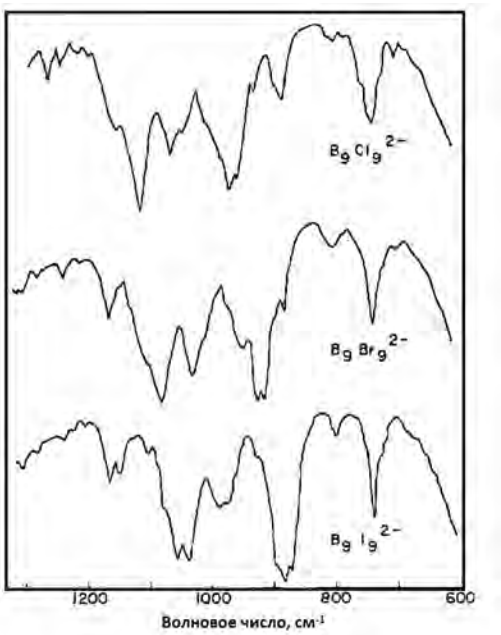


Рис. 4.2.22. Фрагменты ИК спектров $(Bu_4N)_2[B_9H_9]$.

Полосы поглощения валентных колебаний B-H связей находятся в области 2400-2550 см$^{-1}$, и это свидетельствует о пониженной симметрии $[B_9H_8X]^{2-}$ относительно незамещённого $[B_9H_9]^{2-}$ [61, 66] (рис. 4.2.22).

При кипячении щелочного водного раствора $Cs_2B_9H_9$ с избытком гипобромита натрия [67] образуется частично замещённый продукт $B_9Br_6H_3^{2-}$. Это соединение подобно $B_9Cl_8H^{2-}$ гидролитически неустойчиво в кислотной среде. Нестабильность B_9-алоанионов в кислотных растворах несколько удивительна с точки зрения высокой гидролитической стабильности других полиэдрических галогенборатных анионов, таких как B_6Br_6, $B_{10}Br_{10}$ и т. п.

Галогензамещённые $B_9X_9^{2-}$ (X=Cl-I) способны подвергаться обратимому одно- и двухэлектронному окислению с образованием устойчивых нейтральных частиц B_9X_9 (X=Cl, Br) или анион-радикалов $B_9X_9^{\bullet-}$ (X=Cl-I). В качестве

окислителей использовали как избыток галогенирующего агента, так и трифторацетат Tl(III), а в качестве восстановителя – иодид $[(C_6H_5)_4N]I$. Общая схема этих превращений представлена на схеме 2 [3, 57].

Схема 2 обратимых одно- и двухэлектронных переходов:

$B_9Cl_9^{2-}$	$B_9Br_9^{2-}$	$B_9I_9^{2-}$
$+e^- \uparrow\downarrow -e^-$	$+e^- \uparrow\downarrow -e^-$	$+e^- \uparrow\downarrow -e^-$
$B_9Cl_9^{-}$	$B_9Br_9^{-}$	$B_9I_9^{-}$
$+e^- \uparrow\downarrow -e^-$	$+e^- \uparrow\downarrow -e^-$	$+e^- \uparrow\downarrow -e^-$
B_9Cl_9	B_9Br_9	B_9I_9

В этих процессах в качестве окислителей и восстановителей выступают:

	$B_9Cl_9^{2-}$	$B_9Br_9^{2-}$	$B_9I_9^{2-}$
Окислиитель ($+e^-$) Восстановитель ($-e^-$)	SO_2Cl_2, Tl^{3+} I^-	NBS$^\bullet$, Tl^{3+} I^-	NBS, Tl^{3+} I^-

На схеме 3 приведены трансформации $B_9H_9^{2-}$ в $B_9Cl_9^\bullet$ [3, 57]

$$\begin{array}{ccccccc} B_9H_9^{2-} & \rightarrow & (B_9Cl_xH_{9-x}^{2-}) & \rightarrow & B_9Cl_8H^{2} & \rightarrow & B_9Cl_9^{2-} \\ -2e^- \downarrow & & -2e^- \downarrow & & -2e \downarrow & & -2e \downarrow \\ B_9H_9^{\bullet} & \rightarrow & (B_9Cl_xH_{9-x}^{2-})^{\bullet} & \rightarrow & B_9Cl_8H^{2\bullet} & \rightarrow & B_9Cl_9^{\bullet} \end{array}$$

Галогенпроизводные *нона*-полиэдра хорошо исследованы как в форме дианионов $B_9X_9^{2-}$, так и в форме нейтральных частиц B_9X_9 и ион-радикалов $B_9X_9^{\bullet-}$. Наличие анион-радикалов $B_9X_9^{\bullet-}$ доказано экспериментально методом ЭПР (рис. 4.2.23) [3, 57]. Парамагнитные анион-радикалы были выделены в форме $[(C_5H_5)_2Fe][B_9X_9]$ и $[(C_5H_5)_2Co][B_9X_9]$ в результате реакций [3, 57]:

$B_9X_9 + (C_5H_5)_2Me \rightarrow [(C_5H_5)_2Me][B_9X_9]$

X=Cl, Br M=Fe(II), Co(II) M=Fe(III), Co(III)

Температурная зависимость магнитной восприимчивости обоих соединений хорошо описывается законом Кюри-Вейсса.

$$X_{мол.} = \frac{C}{T - Q} + \chi_0$$

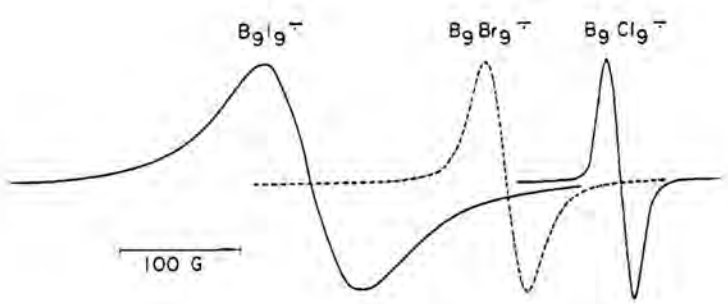


Рис. 4.2.23. ЭПР спектры растворов соединений $[B_9X_9]^{*-}$ (X = Cl, Br, I).

В ИК- спектрах анион-радикалов $B_9X_9^{\bullet-}$ (X=Cl-I) (табл.) в области связей бор-галоген (850-1150 $см^{-1}$) наблюдаются смещение максимумов полос, поглощение в область меньших значений волновых чисел от Cl к I [3, 50, 57]. Эти данные сопоставимы с полученными для B_9X_9 и $B_{10}X_{10}^{2-}$ и $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=Cl-I) [3, 6, 18, 68, 69], что указывает на близость строения их полиэдров.

Таблица 8. ИК- спектры $B_9X_9^{\bullet-}$ в области 850-1100 $см^{-1}$.

Анион-радикал	Частота, $см^{-1}$
$B_9Cl_9^{\bullet-}$	1052 с.; 970 с.
$B_9Br_9^{\bullet-}$	1005 с.; 930 с.
$B_9I_9^{\bullet-}$	963 с.; 885 с.

Эти обратимые редокс-процессы можно осуществить не только с использованием окислителей и восстановителей, но и с применением электрохимической техники [78].

Таблица 9. Кристаллографические данные B_9Cl_9, B_9Br_9, $[(C_6H_5)_4P][B_9Br_9]\cdot CH_2Cl_2$ и $[(C_4H_9)_4N]_2[B_9Br_9]\cdot CH_2Cl_2$ [57]

	B_9Cl_9	B_9Br_9	$[(C_6H_5)_4P][B_9Br_9]\cdot CH_2Cl_2$	$[(C_4H_9)_4N]_2[B_9Br_9]\cdot CH_2Cl_2$
Формула			$C_{25}H_{22}B_9Cl_2Br_9$	$C_{33}H_{79}B_9Cl_2Br_9$
Морфология кристаллов	Жёлтые иглы	Рубиново-красные иглы	Тёмно-коричневые стержни	Бесцветные полиэдры
Пространственная группа	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$P\bar{1}$	$\bar{P}$
Z	6	6	2	2
Постоянные решётки, Å	a=12,595(5) c=17,001(5)	a=13,175(2) c=17,776(3)	a=12,4867(8), α=76,079(8) b=12,9565(12), β=76,860(7) c=13,899(2), ɤ=72,498(6)	a=12,569(6), α=71,48(4) b=12,701(7), β=75,49(4) c=20,120(9), ɤ=73,91(4)
$v/см^3\cdot mobl$	234,416	268,199	617,918•	867,0
R_f	0,1077	0,1227	0,1485	0,2985

Таблица 10. Межатомные расстояния в исследованных экспериментально полиэдрических анионах находятся в пределах [3, 57]

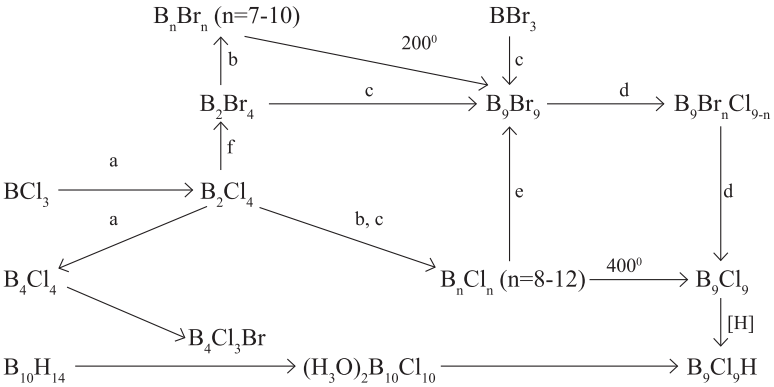
Связь	B_9Cl_9	B_9Br_9	$B_9Cl_9^{\bullet-}$	$B_9Br_9^{\bullet-}$
B-B, Å	1,733(6)-1,806(9)	1,74(2)-1,75(3)	1,71(1)-1,91(1)	1,65(3)-1,99(3)
B-Cl, Å	1,631(8)-1,815(6)	-	1,91(1)-1,94(1)	-
B-Br, Å	-	1,94(2)-1,98(1)		1,94(2)-1,99(2)

Нейтральные галогеннонаборaты B_9X_9 (X=Cl-I), кроме электрохимического способа через $B_9X_9^{2-}$, получают также из BX_3 или B_2X_4 X=Cl, Br, I) пиролизом или в тихом электроразряде [2, 3, 6, 9-13, 56-60, 63]:

$B_2Cl_4 \rightarrow B_9Cl_9 + B_{10}Cl_{10} + B_8Cl_8 + B_{11}Cl_{11} + BCl_3$ [10, 13, 17, 59]

$B_2Br_4 \rightarrow B_9Br_9 + B_{10}Br_{10} + B_8Br_8 + BBr_7 + BBr_3$ [18, 63]

$B_2I_4 \rightarrow B_9I_9 + B_8I_8 + BI_3$ [3, 10]



На схеме приведены реакции взаимопревращений, включающих нейтральные кластеры B_nX_n (n=2-10; x=Cl, Br).

Строение B_9X_9 достаточно охарактеризовано РСА, ^{11}ВЯМР- и ИК- спектроскопически [3, 6, 10, 13, 17, 57-59]. Во всех случаях борный каркас B_9 представляет собой трёхшапочную треугольную призму с D_{3h} геометрией (табл. 7-10). ^{11}ВЯМР- спектры B_9X_9 и $B_9X_9^{2-}$ показали: в первом случае наблюдается один сигнал, что указывает на высокую подвижность атомов бора в полиэдре, а во втором – два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:2, что полностью соответствует D_{3h} геометрии. В таблице 10 приведены экспериментальные и вычисленные длины связей в кластерах B_9X_9 (X=H, Cl, Br, I), $B_9Br_9^{\bullet-}$ и $B_9Br_9^{2-}$ (симметрия D_{3h}). Длины связей в ряду B_9Br_9 – $B_9Br_9^{\bullet-}$ – $B_9Br_9^{2-}$ существенно увеличиваются. Последовательность длин связей для B_9Cl_9 и B_9Br_9 такая же, как и для ион-радикалов.

Будучи термически достаточно стабильными, B_9Cl_9 и B_9Br_9 реакционноактивны. Так, B_9Cl_9 взаимодействует с расплавом $AlBr_3$ при 260^0C, образует B_9Br_9 [13], но устойчив к действию H_2 и Cl_2 до 300^0C [54]. В свою очередь B_9Br_9 алкилируется с образованием $B_9(CH_3)_nBr_{9-n}$ (n=1-9) при действии $Sn(CH_3)_4$ и 150^0C, тогда как при комнатной температуре взаимодействие $Pb(CH_3)_4$ в BBr_3 в основном даёт $B_9(CH_3)Br_8$, но в пентане реакция с $Pb(CH_3)_4$ с алкилированием конкурирует восстановление B_9Br_9 [11]. Обнаружен лигандный обмен между B_9Br_9 и $TiCl_4$ или $SnCl_4$ при 250^0C [18]. Так, с $TiCl_4$ можно в B_9Br_9 заместить либо все атомы с образованием B_9Cl_9, либо получить частично замещённые хлоробромиды $B_9Br_nCl_{9-n}$ с n=1-5, например, B_9ClBr_8, B_9Cl_8Br и т. п. Известны также смешанные галогензамещённые девятивершинные полиэдрические анионы. Так, при действии на $B_9X_9^{\bullet-}$ тетрахлоридом титана или дихлоридом олова при 250^0C выделены различные смешанные анионы $[B_9Br_nCl_{9-n}]$ с n=0-5. Их можно получить также пиролизом B_2Br_4 в присутствии хлора [3, 18, 57, 67]. Смешанные *нона*-бораны можно получить при термическом разложении B_2Br_4 в присутствии хлора [78].

Для B_9I_9 известна только одна реакция – восстановление B_9I_9 в $B_9I_9^{2-}$ иодидом [10].

При пиролизе $(H_3O)_2B_{10}Cl_{10}$ при 260^0C синтезирован B_9Cl_8H [3, 13, 62], гидролизующийся до $[B_9Cl_8H]^{2-}$. Твёрдый B_9Cl_8H стабилен и разлагается при 220-230^0C. ^{11}ВЯМР-спектр (рис. 4.2.24) показывает конфигурацию с одним атомом

водорода и восьмью атомами хлора с отношением интенсивностей 1:6:1:1. Без подавления ССВ синглет от бора, связанного с водородом, переходит в дублет (II). Кроме этого, известны нейтральные частично хлорзамещённые B_9Cl_8H и $B_9Cl_7H_2$, причём первая получена полиэдрическим «сжатием» при нагревании в присутствии водорода $B_{10}Cl_{10}$ и $B_{11}Cl_{11}$ [62], вторая – частичным восстановлением B_9Cl_9 в колонке для газовой хроматографии [63]. При испарении B_9Cl_9 паровая смесь на 85-90% состоит из B_9Cl_8H и $B_9Cl_7H_2$ [62, 63].

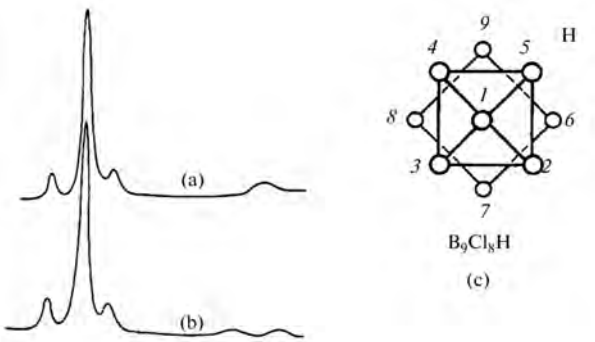


Рис. 4.2.24. ^{11}B-{^1H}- *(a)*, ^{11}B-ЯМР спектр *(b)* и строение *(c)* [B_9Cl_8H]

Для незамещённых нонагидроборатов не известны B_9H_9 и $B_9H_9^{\bullet-}$. В условиях их возможного образования происходит разрушение борного остова до H_3BO_3 и боратов, а в более мягких условиях возможно образование $B_8H_8^{\bullet-}$ [39], который далее переходит в $B_8H_8^{2-}$.

$B_9H_9^{2-} + O_2 + H_2O \rightarrow B_8H_8^{2-} + B(OH)_3$

4.2.5 $B_{10}X_{10}^{2-}$ (X=F-I)

Процессы галогенирования стабильного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ были изучены вскоре после его получения в 1959 г. [64]. Было установлено, что $B_{10}H_{10}^{2-}$ в водных или щелочных растворах быстро реагирует с Cl_2, Br_2, I_2, ICl, N-иодосукцинимидом и другими подобными галоидирующими реагентами с образованием замещённых производных, в которых одни или все атомы водорода замещены атомами галогенов [65, 66, 68, 69]. Со свободными галогенами процесс протекает в зависимости от условий:

$B_{10}H_{10}^{2-} + nX_2 = B_{10}H_{10-n}X_n^{2-} + nHX$ X=Cl, Br, I; n=1-10

Начальные стадии галогенирования $B_{10}H_{10}^{2-}$ свободными галогенами протекают исключительно быстро, и скорость процесса замещения постепенно уменьшается по мере роста числа атомов галогенов в кластере. Порядок реакционной способности галогенов к замещению падает в ряду Cl>Br>I. Поэтому выделение производных $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ с низкой степенью замещения при применении свободных галогенов представляет трудную проблему. Так, получить монозамещённый $B_{10}H_9I^{2-}$ реакцией одного эквивалента иода с $B_{10}H_{10}^{2-}$ невозможно. Кинетические исследования показали, что первые три атома иода в этих условиях в $B_{10}H_{10}^{2-}$ неразличимы даже при -40^{0}C, а при 25^{0}C скорость иодирования $B_{10}H_{10}^{2-}$в 70 раз выше, чем скорость иодирования $B_{10}H_9I^{2-}$. Это относится также к аналогичным процессам хлорирования и бромирования.

Процессы галогенирования $B_{10}H_{10}^{2-}$ галогенами, ICl и N-галогенсукцинимидом рассматриваются как электрофильные реакции, а нуклеофильными они считаются только при наличии кислоты [20-24]. Авторы [19] впервые изучившие реакции галогенирования $B_{10}H_{10}^{2-}$, выделили $B_{10}H_2Cl_8^{2-}$, $B_{10}H_3Br_7^{2-}$, $B_{10}H_7I_3^{2-}$, $B_{10}H_4I_6^{2-}$, $B_{10}H_6I_4^{2-}$ и $B_{10}X_{10}^{2-}$ с X= Cl-I. Важной проблемой в синтезе галогензамещенных декаборатов является их разделение как анионов с различной степенью замещения, так и замещённых изомеров, с помощью ионнообменной хроматографии и ионофореза. Что касается изомеров галогензамещённых $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$, то для n=1 имеется два изомера, для n=2-семь, а n=5 – 22 изомера (максимальное число изомеров для $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$). Кроме прямого рентгеноструктурного анализа монокристаллов, эффективным методом идентификации замещённых является метод ^{11}ВЯМР- и колебательной спектроскопии. Так, при медленном хлорировании в токе азота, охлаждаемого до 0^0C водного раствора $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$ получена смесь хлорзамещённых $B_{10}H_{10-n}Cl_4^{2-}$ с n=1-5 [65, 66, 68]; при бромировании бромом в CCl_4 – смесь $B_{10}H_{10-n}Br_n^{2-}$ с n=1-2[65, 66, 68] при иодировании иодом в CCl_4 - $B_{10}H_{10-n}I_n^{2-}$ с n=1-2 [65, 66, 68]. В таблице 11 приведены данные ^{11}ВЯМР- спектров ряда галогензамещённых.

Таблица 11. ^{11}ВЯМР- сигналы; химические сдвиги δ, КССВ j и соотношение интенсивностей пиков [66, 68]

Анион	Форма сигнала	Химический сдвиг δ, м.д.	J(^{11}B^{1}H) Гц	Соотношение интенсивности	Отнесение
$B_{10}H_{10}^{2-}$	d	-0,7	139	2	B(1, 10)
	d	-28,7	125	8	B(2-9)
2-$B_{10}H_9Cl^{2-}$	d	-2,0	141	2	B(1, 10)
	s	-9,2	-	1	B(2)
	m	-24,4	n.b.		B(3,5; 6,9)
	d	-27,6	133	7	B(7, 8)
	d	-30,8	126		B(4)
2-$B_{10}H_9Br^{2-}$	d	-1,6	145	2	B(1, 10)
	s	-13,2	-	1	B(2)
	d	-24,6	109		
	d	-25,6	110	7	B(7, 8)
	d	-27,3	134		B(4)
	d	-30,1	137		
2-$B_{10}H_9I^{2-}$	d	-0,6	144	2	B(1, 10)
	m	-25,6	n.b.	8	B(3,5-6,9; 2; 7,8)
		-26,5	n.b.		
		-28,8	n.b.		B(4)
1-$B_{10}H_9I^{2-}$	d	0	168	1	B(10)
	s	-8,9	-	1	B(1)
	d	-25,2	132	4	B(2-5)
	d	-28,8	127	4	B(6-9)
1,6-$B_{10}H_8I_2^{2-}$	d	-0.1	149	1	B(10)
	s	-8,9	-	1	B(1)
	tr	-27,0	109	4	B(2,3; 7,9)
		-23,1	113		
	tr	-26,5	123	4	B(4,5; 6,8)
		-28,7	142		
1,10-$B_{10}H_8I_2^{2-}$	s	-5,9	-	2	B(1, 10)
	d	-24,8	133	8	B(2-9)

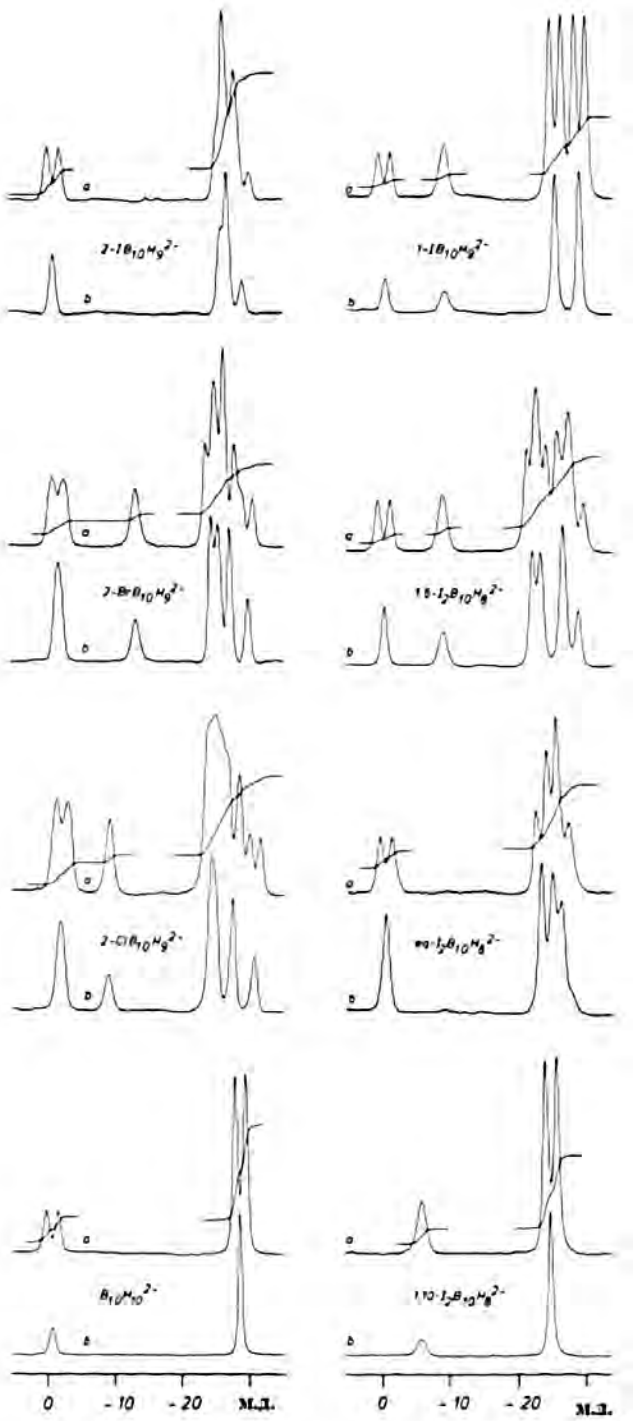


Рис. 4.2.25. ^{11}B-{^{1}H}- *(a)*, ^{11}B-ЯМР спектры *(b)* галогенодекаборатов $X_nB_{10}H_{10-n}^{2-}$: X = Cl, Br, I: n = 1,2.

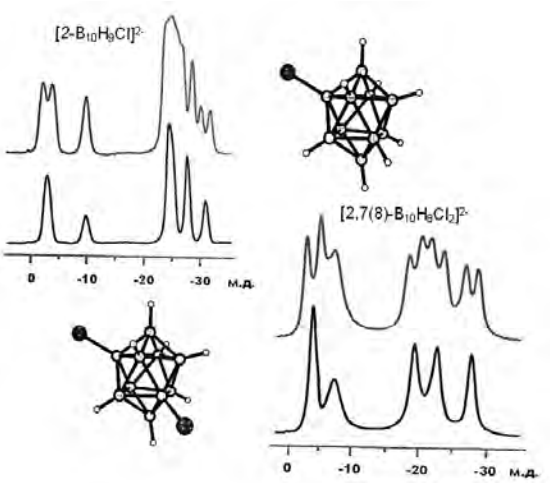


Рис. 4.2.26. Спектры ^{11}B- и ^{11}B-{^{1}H}-ЯМР хлорозамещённых производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

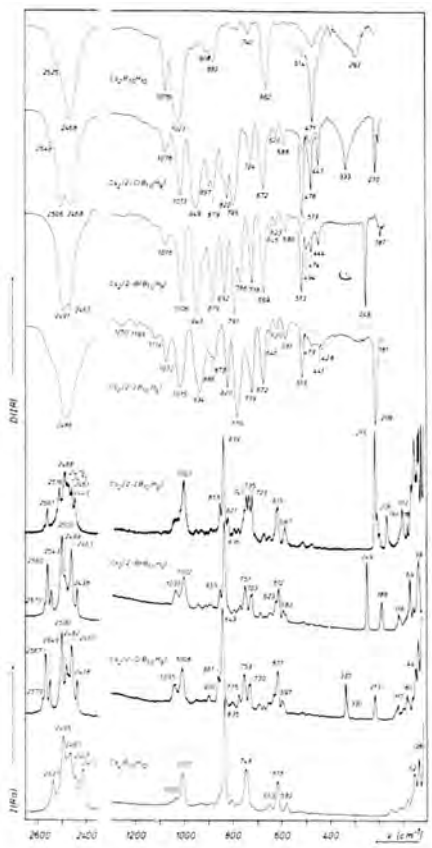


Рис. 4.2.27. ИК и КР спектры $Cs_2B_{10}H_{10}$ и изомеров 2-$XB_{10}H_9^{2-}$; X = Cl, Br, I

s – синглет, d – дублет, tr – псевдотриплет, m – только частично разрешённый сигнал, n.b. – не поддаётся определению. Соединения выделены в форме солей с $[(CH_3)_4N]^+$, Cs^+, $[(C_4H_9)_4N]^+$. На рис. 4.2.25 и 4.2.26 приведены ЯМР-спектры $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ с X=Cl, Br, I и n=1,2 [66], а на рис. 4.2.27 ИК- и Раман-спектры 2-X $B_{10}H_9^{2-}$ с X=Cl-I [66, 68, 73, 74]. Кристаллическая структура $[(C_5H_5N)_2CH_2][2\text{-}B_{10}H_9X]$ с X=Cl, Br, I представлена в [66, 75] (рис. 4.2.28). Монозамещённые получены взаимодействием $B_{10}H_{10}^{2-}$с соответствующими N-галогенсукцинимидами. Кристаллы хлор- и бромсоединений $[(C_5H_5N)_2CH_2][2\text{-}B_{10}H_9X]$ имеют моноклинную симметрию пр.гр. C/2c, Z=8 для X=Cl; a=33,174(5), b=7,2809(4), c=16,2232(7) Å; β=113,307(7)^0; для X=Br: a=33,525(11), b=7,281(2), c=16,297(4) Å; β=113,62(2)^0 и для X=I кристаллы имеют моноклинную симметрию, пр.гр. $P2_1$, Z=2, a=7,143(3), b=13,568(4), c=9,479(7) Å; β=97,57(5)^0. Борный каркас сохраняет структуру $B_{10}H_{10}^{2-}$.

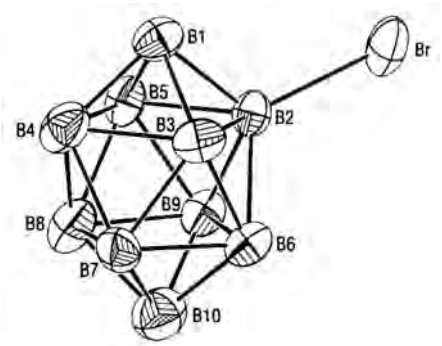


Рис. 4.2.28. Строение аниона $[2\text{-}BrB_{10}H_9]^{2-}$ по данным РСА

Длины связей B-B, B-X и межъядерные расстояния B-B находятся в пределах: для X=Cl 1,625-(B8-B10)-1,913(B3-B4); для X=Br: 1,630 (B8-B10)-1,916(B3-B4). Расстояния B-Cl 1,843 Å и B-Br 2,015 Å. Для моноиодзамещённого B-B 1,453 (B9-B10)-1,894(B1-B4) Å и B-I 2,230 Å. Структуры представляют собой колонки замещённых анионов и изогнутых дикатионов, вытянутых вдоль самых коротких осей, которые объединяются в альтернирующиеся слои. Исследование HX (X=Cl-I) в качестве индуктора реакции замещения терминальных атомов водорода в $B_{10}H_{10}^{2-}$ на галогены позволяет применять соединения, которые не являются явными нуклеофилами. Анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ довольно инертен к безводным HCl и HBr в таких растворителях, как CH_2Cl_2 или в ионных жидкостях типа хлорид 1-бутил-3метил-имодазолиума хлорид, указывая тем самым на необходимость повышения реакционной способности через открытую систему. В частности, анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ взаимодействует с галогеналканами RX в присутствии HX с образованием галогенированных продуктов $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$. Эти смеси содержат замещённые анионы, соответствующие исходным алкилгалогенидам (но типа галогена) независимо от применённого HX [19-21]. Основными продуктами галоидирования с дихлорэтаном являются моно- и дихлорпроизводные, а применение дииодометана привело к триодозамещённому. Вместе с тем образование этих производных всегда сопровождается образованием замещённых производных с более высокой степенью замещения. Данные показывают, что применение HX и RX с одинаковыми атомами галогенов, ведёт в случае H=Cl и Br к образованию не только моно- и дизамещённым, но и к замещённым с тремя атомами хлора и брома. В случае HI и CH_2I_2 образуется не только трёхзамещённый продукт в качестве основного замещённого аниона, но также замещённые не только по иоду, но и с иодометильными группами. Это показывает влияние обоих соединений – HX и RX на состав и выход реакции. Галоидирование аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в жёстких условиях приводит к полностью замещённым $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ [65, 66, 68, 85] $B_{10}Br_{10}^{2-}$ [80, 87] $B_{10}I_{10}^{2-}$ [80].

Важной проблемой является проблема изомеров галогензамещённых $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ с учётом D_{4d}-геометрии полиэдра [27, 65, 66, 68, 69, 81]. Так, даже у монозамещённого $B_{10}H_9X^{2-}$ имеется два изомера с апикальным и экваториальным замещением. Позже в [66] исследован процесс галогенирования $B_{10}H_{10}^{2-}$ свободными галогенами в водном растворе аммониевой соли $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$, были получены и разделены с помощью ионнообменной хроматографии моно- и дигалогенпроизводные $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ (X=Cl, Br, I; n=1, 2), а также определено их строение. Конечно, процессы галогенирования $B_{10}H_{10}^{2-}$ всегда сопровождаются образованием смеси замещённых и изомеров.

Процесс хлорирования $B_{10}H_{10}^{2-}$ носит также ступенчатый характер, и в мягких условиях можно выделить моно-, ди- и тризамещённые хлорпроизводные. Так, хлорзамещённые продукты образуются также при реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ с хлоридом железа (III) и с хлоратом калия $KClO_3$ [66, 68, 82]. В более жёстких условиях при хлорировании $B_{10}H_{10}^{2-}$ можно получить весь ряд вплоть до $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ [66, 68, 69, 82]. В таблице 12 приведены экспериментальные данные по рентгеноструктурному анализу соединений с анионом $B_{10}Cl_{10}^{2-}$[87, 89].

Таблица 12. Кристаллографические данные декахлородекаборатов при 120 К

Соединения / Параметры	$K_2B_{10}Cl_{10}\cdot 3H_2O$	$K_2B_{10}Cl_{10}\cdot$ДМФ$\cdot 2H_2O$	$Cs_2B_{10}Cl_{10}\cdot H_2O$	$Cs_2B_{10}Cl_{10}\cdot 2H_2O$
Симметрия	Триклинная	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Простран.группа	$P\bar{1}$	Pbca	C2/c	C2/c
a (Å)	9,2800(3)	9,314(2)	53,806(5)	30,7739(14)
b (Å)	14,6832(5)	17,44(2)	10,5348(9)	11<5909(5)
c (Å)	15,0868(5)	30,61(3)	30,134(3)	12,8852(6)
α, (^{0})	87,481(1)	90	90	90
β, (^{0})	87,967(1)	90	99,862(2)	105,981(1)
ϰ, (^{0})	85,655(1)	90	90	90
V ($Å^3$)	2045,77(12)	4974(11)	1682,9(2)	4418,5(3)
Z	4	8	32	8
$\rho_{выч.}$ (г/см^3)	1,930	1,733	2,537	2,298
R_F, %	0,059	0.076	0,090	0,037

Исследование солей с анионом $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ (с катионами K^+ и Cs^+) методом ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии совместно с РСА позволило установить наличие в них вторичных межмолекулярных взаимодействий, что сопровождается тонкими изменениями в распределении электронной плотности на соответствующих атомах хлора с расщеплением соответствующих резонансных линий. ЯКР-спектры идентифицируют B-Cl…H вторичные связи, проявляющиеся на укорочении суммы межатомных расстояний по сравнению с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов [87, 88, 91]. Как и в случае низших членов серии $B_nCl_n^{2-}$ (n=6-9), анион $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ способен к обратимому переходу в ион-радикал $B_{10}Cl_{10}^{\bullet-}$ под действием Ce (IV), Tl (III) [69, 93] в ацетонитриле, с SO_2Cl_2 в дихлорметане [69, 93] и при термической дегидратации кислоты $(H_3O)_2B_{10}Cl_{10}^{2-}\ xH_2O$ при 100-160^{0}C [84].

$B_{10}X_{10}^{2-} \leftrightarrow B_{10}X_{10}^{\bullet-} + \bar{e} \leftrightarrow B_{10}X_{10} + 2\bar{e}$

В [69, 83] ион-радикалы получены электрохимическим путем из $B_{10}X_{10}^{2-}$. Ион-радикалы синтезированы также и из нейтральных $B_{10}X_{10}$ (X=Cl, Br):

$B_{10}X_{10} + e \leftrightarrow B_{10}X_{10}^{\bullet-}$

Эти переходы изучены также методом ЭПР [69].

Для $[(C_6H_5)_3(NaphCH_2)P]_2B_{10}H_8Cl_2$ [84], $(C_5H_5N)_2CH_2][2\text{-}B_{10}H_9Cl]$ [66], $[(CH_3)_4N][1,6,8\text{-}B_{10}H_7Cl_3]$ [78] определены структуры методом РСА монокристаллов. Степень замещения атома водорода в $B_{10}H_{10}^{2-}$ с HCl и HBr составляет 3, а с иодидом водорода в дииодэтане достигает 4 [66]. Взаимодействие $B_{10}H_{10}^{2-}$ с трифенилметилхлоридом, 1-бромадамантаном или n-бутилбромидом в 1,2 дихлорэтане даёт только однозамещённый 2- $B_{10}H_9Cl$ [66, 68].

При бромировании аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ бромом в более мягких условиях,

например в H_2O при 0^0C, образуется смесь бромзамещённых продуктов $[B_{10}H_{10-n}Br_n]^{2-}$ с n=1-6, которые, как и в случае хлорпроизводных, разделяются хроматографически [32, 65-68]. Селективно монозамещённый продукт $[2\text{-}B_{10}H_9Br]^{2-}$ образуется при реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ с 1,2-дибромэтаном в присутствии трифенилметилхлорида, 1-бромадамантаном или n-бутилбромидом в качестве активаторов [92]. Монозамещённый $[2\text{-}B_{10}H_9Br_n]^{2-}$ можно также получить из 5-Br-6,9-$[(C_2H_5)_2S)]_2B_{10}H_{11}$ в жидком аммиаке [93] или с триэтиламином в бензоле (толуоле) [92]. Кристаллические структуры бромзамещённых декаборатов известны для $[(C_5H_5N)_2CH_2]2\text{-}B_{10}H_9Br$ [66], $Cs_2B_{10}Br_{10}\cdot 2H_2O$ [69] и $[C_3H_5Pd(CH_3CN)_2]_2B_{10}Br_{10}\cdot C_6H_6]$ [94].

Кристаллическая структура, $Cs_2B_{10}Br_{10}$ (рис. 4.2.29) имеет моноклинную симметрию D_{4d}, пр.гр. I2/a, Z=8; параметры элементарной ячейки: a=13,6154(9); b=12,1589(5); c=31,084(2) Å; $\alpha=90^0$, $\beta=97,916(8)^0$, $\gamma=90^0$. Межатомные B-B расстояния находятся в пределах 1,63(B1-B4)-1,80(B7-B8) Å; B-Br в пределах 1,90 (B10-Br10) – 1,99(B3-Br3) Å.

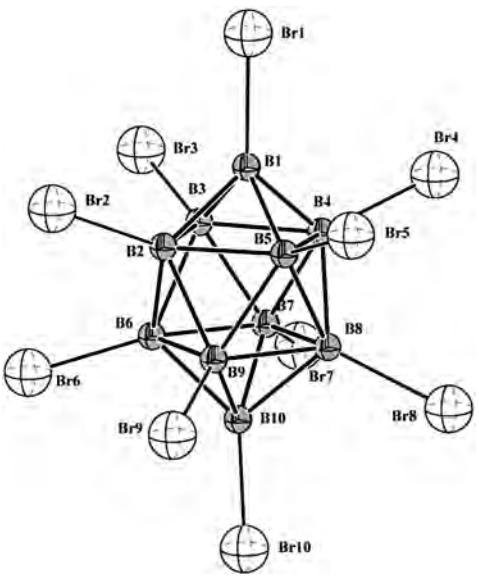
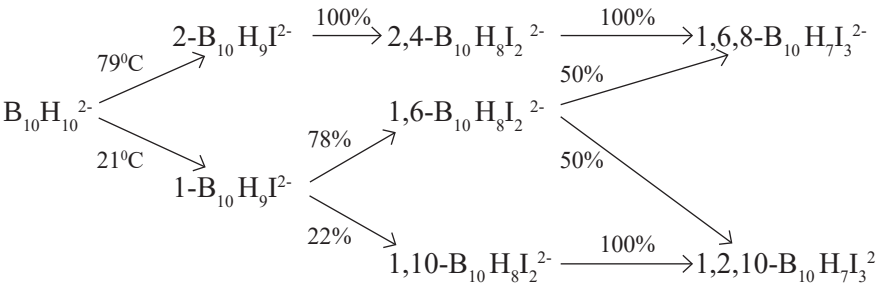


Рис. 4.2.29. Строение аниона *клозо*-$[B_{10}Br_{10}]^{2-}$ по данным РСА

Анион $B_{10}Br_{10}^{2-}$, как и $B_{10}Cl_{10}^{2-}$, подвергается обратимому процессу перехода ион-радикала $B_{10}Br_{10}^{\bullet-}$ [69]. Также ступенчато протекает процесс иодирования $B_{10}H_{10}^{2-}$ в зависимости от условий реакций. В жёстких условиях образуется с элементарным иодом или иодхлоридом ICl получается анион $B_{10}I_{10}^{2-}$ [65]. Его можно также синтезировать при реакции частично замещённых иодопроизводных декаборатов с иодхлоридом [65]. В температурном интервале до 40-50^0C реакция $B_{10}H_{10}^{2-}$ с иодом приводит к смеси иодзамещенных анионов, причём выделение производных $B_{10}H_{10-n}I_n^{2-}$ с n=1-3 невозможно фиксировать кинетически даже при -40^0C. Как отмечено ранее, монозамещённый $B_{10}H_9I^{2-}$ не может быть получен прямым иодированием. Авторы [65] считают, что процессы иодирования элементарным иодом, хлоридом иода и N-иодосукцинимидом идут по электрофильному механизму. Применение ^{11}BЯМР- спектроскопии позволяет определять изомерный состав замещённых и чистоту изомеров. Так, моноиодзамещённый $B_{10}H_9I^{2-}$ есть смесь 2-х изомеров с апикальным и экваториальным расположением анионов иода, причём экваториальные позиции более предпочтительны, чем апикальные. Число изомеров растёт по мере увеличения атомов иода n в $B_{10}H_{10-n}I_n^{2-}$. У аниона $B_{10}H_8I_2^{2-}$ имеется уже смесь изомеров, если не учитывать оптическую изомерию.

Если иодирование $B_{10}H_{10}^{2-}$ проводить при 0-25^0C, то образуется смесь производных $B_{10}H_{10-n}I_n^{2-}$ (n=1-4). Как и в процессах хлорирования и броми-

рования, смесь разделяется хроматографически или электрофорезом [27, 32, 65, 66, 68]. В [68, 70] приведена схема синтетического пути при прямом иодировании:



Монозамещённые изомеры можно получить следующим образом.

- С апикальным атомом иода [95, 96]: электролитическим и фотолитическим восстановлением монозамещённого $[B_{10}H_9I\text{-}C_6H_5]$.
- С экваториальным атомом иода: иодированием иодом при -70°C в этаноле [65] или взаимодействием 5-1-6,9-$[(CH_3)_2S]_2B_{10}H_{11}$ с жидким аммиаком [93].

Если реакцию $B_{10}H_{10}^{2-}$ с иодом проводить в кипящем этаноле, то выделяется $[B_{10}H_4I_6]^{2-}$ [68]. Структуры с 1-$B_{10}H_9I^{2-}$ [88] и с 2- $B_{10}H_9I^{2-}$ [66] с катионом$[(C_5H_5N)_2CH]^+$ определены методом РСА. В схеме приведены синтезы получения анионов $B_{10}H_{10-n}I_n^{2-}$ с n=1-4 с использованием галогеноводородов [68].

В [73, 74] представлены результаты детального исследования колебательных спектров анионов $B_{10}X_{10}^{2-}$ (X=H, Cl, Br, I) в твёрдом состоянии и в водных растворах. На рис. 4.2.30 и в таблице 13 представлены колебательные спектры (ИК и КР) твёрдых солей $Cs_2B_{10}X_{10}$ (X=Cl, Br, I). Спектры всех трёх солей близки.

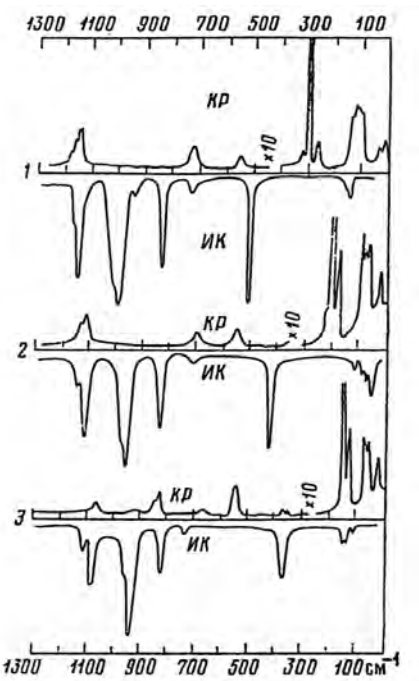


Рис. 4.2.30. Колебательные спектры твёрдых солей $Cs_2B_{10}X_{10}$, где 1 – X = Cl; 2- X = Br; 3 – X = I.

Таблица 13. Частоты фундаментальных колебаний (υ, $см^{-1}$) полиэдров $B_{10}X_{10}^{2-}$ (X=Cl, Br, I).

$B_{10}Cl_{10}^{2-}$ ($см^{-1}$)	1154 (КР)	1008 (ИК)	303 (КР), 277 (КР)	525 (ИК)
$B_{10}Br_{10}^{2-}$ ($см^{-1}$)	1120 (КР)	974 (ИК)	198 (КР), 182 (КР)	433 (ИК)
$B_{10}I_{10}^{2-}$ ($см^{-1}$)	1066 (КР)	935 (ИК)	146 (КР), 138 (КР)	373 (ИК)

Самые интенсивные и поляризованные линии КР-линии с частотами 303 (X=Cl); 193 (X=Br); и 146 (X=I), а также слабые линии КР-линии с частотами при 1154, 1120 и 1066 $см^{-1}$ можно отнести к синфазной и антифазной пульсации полиэдров (υBX+υBB), соответственно.

В отличие от икосаэдрического аниона $B_{12}X_{12}^{2-}$ с эквивалентными связями B-B и B-X и углами BBX у полиэдра $B_{10}X_{10}^{2-}$ из-за наличия выделенной оси S_8 эквивалентные координаты υBX, υBB и δBBX разбиваются на подсовокупности. Поляризованные линии КР 2515 и 2483 $см^{-1}$ представляют собой валентные колебания вершинных и экваториальных B-H связей. Три поляризованные интенсивные линии 1002, 836 и 741 $см^{-1}$ с низкими значениями степеней деполяризации относятся к валентным колебаниям с преимущественным участием B-B связей разного типа, однако значительные сдвиги частот этих линий при дейтерировани показывают, что это колебания сложной формы с участием координат υBH и, возможно, δBBH. При дейтерировании $B_{10}H_{10}^{2-}$ происходит существенное изменение форм колебаний, поскольку в спектре КР меняется распределение интенсивностей и между спектрами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{10}D_{10}^{2-}$ трудно установить однозначное соответствие. В спектрах КР водных растворов $CsB_{10}X_{10}$ (X=Cl-I), как и у анионов $B_{12}X_{12}^{2-}$, наблюдается гораздо меньше линий, чем это предписывается правилами отбора. Самые интенсивные и поляризованные линии в спектрах КР- при 300 (X=Cl); 193 (X=Br) и 146 $см^{-1}$ (X=I), т. е. с теми же частотами, что и у анионов $B_{12}X_{12}^{2-}$. ИК-спектры твёрдых образцов $Cs_2B_{10}X_{10}$ (X=Cl, Br, I) в Nujol, как и для аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, содержат от 5 до 7 полос вместо 12. Самые интенсивные ИК-полосы в области 900-1100 $см^{-1}$ имеют частоты, близкие к частотам колебания υ_7 класса F_{1u} анионов $B_{12}X_{12}^{2-}$, а узкие полосы 525, 433 и 373 $см^{-1}$ для X=Cl-I, соответственно – к частотам колебания υ_8. Ход частот этих колебаний в ряду H, D, Cl, Br, I позволяет предположить, что первое из них относится по форме к υ_1, второе к υ_2. Ниже 200 $см^{-1}$ в ИК-спектрах имеются полосы, относящиеся к δBBX и колебаниям решётки.

Следует отметить высокую термостабильность солей с анионами $B_{10}X_{10}^{2-}$ (X=Cl-I). Так, $Cs_2B_{10}Cl_{10}$ стабилен в вакууме до 600^0C и разлагается активно при 800^0C. При 450^0C анион претерпевает термоперегруппировку:

$$Cs_2B_{10}Cl_{10} \xrightarrow{450\text{-}490^0C} Cs_4B_{20}Cl_{16} \xrightarrow{540\text{-}590^0C} Cs_2B_{12}Cl_{12} \qquad [65]$$

Анионы $B_{10}X_{10}^{2-}$ (X=Cl, Br), как и $B_nX_n^{2-}$ с X=Cl, Br (n=8, 9) склонны к редокс-процессам [69, 83-85]:

$$B_{10}X_{10}^{2-} \leftrightarrow B_{10}X_{10}^{\bullet-} + e^- \leftrightarrow B_{10}X_{10} + 2e$$

Образующиеся в конце этого нейтральные B_nX_n в сильно разбавленных растворах с восстановителем в электролитах, вероятно, образуют ион-радикалы. В [27, 65, 66, 68. 69] редокс-процесс проведён вольтаметрически в растворе $Li_2B_{10}Cl_{10}$ в ацетонитриле.

Окисление $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ и $B_{10}Br_{10}^{2-}$ различными окислителями (например, $Tl(CF_3COO)_3$, CoF_3, XeF_2) было исследовано электроаналитическими методами (хроноамперометрия, циклическая вольтаметрия, хронокулонометрия), что также приводит к ион-радикалам $B_{10}Cl_{10}^{\bullet-}$ и $B_{10}Br_{10}^{\bullet-}$. В таблице 14 приведены редокс-потенциалы и коэффициенты диффузии $B_{10}X_{10}^{2-}$ (X=Cl, Br) в CH_3CN /1моль/ $[(C_4H_9)_4N][PF_6]$ [69]:

Таблица 14. Редокс-потенциалы и коэффициенты диффузии $B_{10}X_{10}^{2}$

X	E_1^0/V	E_2^0/V	ΔE^0/V	D/см^{2}S^{-1}
Cl	+1,01	+1,73	0,72	$1,5\cdot10^{-5}$
Br	+1,14	+1,77	0,63	$2,4\cdot10^{-5}$

a – против внешнего fc/fc$^+$ стандарта в CH_3CN /0,1 моль/ $[(C_4H_9)_4N][PF_6]$; fc – ферроцен; $E_1^0=E^0([B_{10}X_{10}^{2-}]/[B_{10}X_{10}^{\bullet-}]$; $E_2^0=E^0([B_{10}X_{10}^{\bullet-}]/[B_{10}X_{10}^{0}]$; b – из модельных расчётов. Ниже представлены ЭПР спектры радикаланионов $B_{10}X_{10}^{\bullet-}$ при 77 К [69].

$B_{10}X_{10}^{\bullet-}$	растворитель	Цвет	g-фактор в ЭПР--- спектре
$B_{10}Cl_{10}^{\bullet-}$	CH_3CN^a	фиолетовый	2,029
$B_{10}Br_{10}^{\bullet-}$	CH_3CN^a	коричнево-чёрный	2,0028

В результате окисления аниона $B_{10}X_{10}^{2-}$ образуются радикал-анионы, а не димеры, как видно из ЭПР спектров. Вместе с тем анион-радикалы могут быть восстановлены до $B_{10}X_{10}^{2-}$. При окислении более сильными окислителями CoF_3, XeF_2 и т. п. процесс проходит до B_9Cl_9 со следами B_8Cl_8. Анион $B_{10}Br_{10}^{2-}$ не реагирует с $Tl(CF_3COO)_3$ в CH_3CN и с CoF_3 в CH_2Cl_2. Раствор $Cs^+[B_{10}Cl_{10}]^{\bullet-}$ в CH_3CN обесцвечивается при комнатной температуре в течение нескольких дней с образованием дианиона $B_{10}Cl_{10}^{2-}$.

$$2B_{10}Cl_{10}^{\bullet-} \rightarrow B_{10}Cl_{10}^{2-} + B_{10}Cl_{10}$$

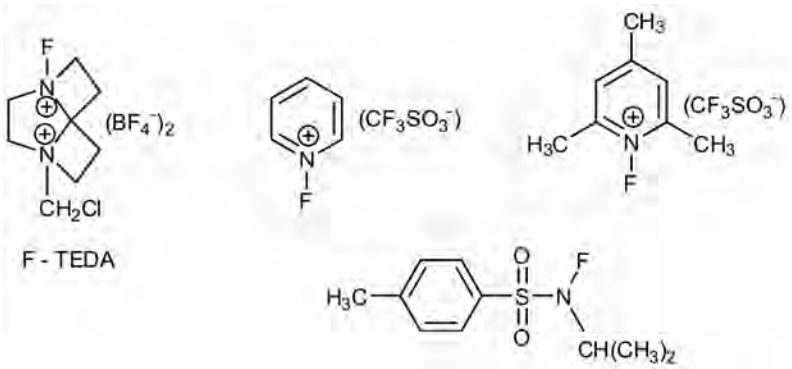
Это отличает $B_{10}Cl_{10}^{\bullet-}$ от очень стабильных радикал-анионов $B_6X_6^{\bullet-}$ (X=-Cl-I) [37, 38], $B_8Cl_8^{\bullet-}$ и $B_9X_9^{\bullet-}$ [3, 57], а также отличает $B_{10}Cl_{10}^{\bullet-}$ от $B_{10}H_{10}^{2-}$, окисление которого в результате даёт димер [69]:

$$B_{10}H_{10}^{2-} \rightarrow B_{10}H_{10}^{\bullet-} + e^-$$
$$2B_{10}H_{10}^{\bullet-} \rightarrow [B_{10}H_9(H) - B_{10}H_9]^{3-} + H^+$$

Анион $B_{20}H_{19}^{3-}$ выделен в форме различных солей. Как и в случае 6-9-вершинных полиэдрических галогенобораторов при пиролизе B_2X_4 (X=Cl, Br) были получены нейтральные $B_{10}Cl_{10}$ и $B_{10}Br_{10}$ [3, 11, 12]. Хотя структуры этих соединений не были определены рентгеноструктурным методом, но экспериментальные данные указывают, что их геометрия не может быть основана только на триангулярных 10-вершинных дельтаэдрах [58]. Наряду с D_{4h} геометрией допускается C_{3v} структура. Термостабильность $B_{10}Cl_{10}$ и $B_{10}Br_{10}$ существенно ниже, чем у $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ и $B_{10}Br_{10}^{2-}$: разложение $B_{10}Cl_{10}$ начинается с 300^{0}C, а у $B_{10}Br_{10}$ – с 200^{0}C. Действие H_2 на $B_{10}Cl_{10}$ при 150^{0}C даёт B_9HCl_8 [37], с Cl_2, Br_2 и I_2 при 135^0 образуются производные B_9Cl_9 [3, 17, 69] с BBr_9 при 200^{0}C B_9Br_9 [3, 18, 69].

Процесс фторирования аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ представляет собой интерес по ряду причин. Во-первых, относительно высокая стабильность аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, позволяющая изучить ступенчатый процесс замещения B-H связей на B-F с соответствующими фторирующими агентами. Во-вторых, особенности электронной структуры атома фтора, наиболее электроотрицательного галогена позволяет наиболее четко фиксировать процессы ступенчатого и региоселективного замещения B-H на B-F связей по сравнению с другими галогенами.

Фторирование аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ фтором, фтористым водородом и другими сильными фторирующими агентами не приводят к фторзамещённым $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$; в таких случаях происходит димеризация B_{10}-полиэдров с образованием $B_{20}H_{18}^{3-}$ без процессов замещения B-H связи на B-F [98, 99,102-104]. В [98-100] приведены результаты взаимодействия анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ с жидким фтористым водородом и 10% фтористоводородной кислотой. Установлено, что в результате этих реакций замещения B-H связей в $B_{10}H_{10}^{2-}$ с образованием фторзамещённых полиэдрических структур не наблюдалось, а процессы приводили к смеси бороводородных структур, включая $B_{18}H_{22}^{2-}$, $B_{10}H_{14}$ и другие, а также BF_4^-. Переход к более мягким фторирующим агентам позволил получить фторзамещённые $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ [98, 100, 101]. В качестве фторирующих агентов использовали



Наиболее эффективным реагентом оказался бис (тетрафтороборат) 1-хлорметил-4-фторо-1,4-диазониабицикло(2,2,2октана) (F-TEDA) [40, 98, 100, 101]. Реактив F-TEDA хорошо фторирует C-P связи в органических соединениях (региоселективно и с высокими выходами) [128]. Известно, что анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ окисляется легче, чем высокосимметричный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$, поэтому взаимодействие $B_{10}H_{10}^{2-}$ с F-TEDA выше 25^0C или тем более, чем с одним эквивалентом F-TEDA, также приводит к аниону $B_{20}H_{18}^{2-}$ [69]. Взаимодействие солей с $B_{10}H_{10}^{2-}$ с TEDA в зависимости от условий реакций (растворитель, температура, соотношение реагентов) приводит к образованию фторированных производных: 1-$B_{10}H_9F^{2-}$, 2-$B_{10}H_9F^{2-}$, 1,2-$B_{10}H_8F_2^{2-}$, 1,6-$B_{10}H_8F_2^{2-}$, 1,10-$B_{10}H_8F_2^{2-}$ и 1,2-$B_{10}H_7F_3^{2-}$ с катионом $[n\text{-}Bu_n)_4N^+]$ или $[Ag(CH_3CN)_3]^+$. В ацетонитриле выделены фторпроизводные серий $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ с n=0-3, в водном растворе с n=0-5, в диметилформамиде образуются в основном анионы $B_{20}H_{18}^{2-}$ и смесь фторпроизводных в небольших количествах. Монозамещённый анион $[2\text{-}B_{10}H_9F]^{2-}$ получен также из 5-F-6,9-$[(CH_3)_2S]_2B_{10}H_{11}$ в жидком аммиаке [93]. При обработке раствора $[(C_6H_5)_4P]_2[2\text{-}B_{10}H_9F]$ в смешанном растворителе CH_2Cl_2-$C_6H_5CH_3$ трифторацетатом серебра $Ag(CF_3COO)$ выделен димер, который после перекристаллизации из CH_3CN имеет состав $[Ag(CH_3CN)_3]_2[Ag_2(2\text{-}B_{10}H_9F)_2]$ [100]. На рис. 4.2.31 представлена часть структуры $[Ag(CH_3CN)_3]_2[Ag_2(2\text{-}B_{10}H_9F)_2]$, состоящей из димерных единиц $[Ag_2(2\text{-}B_{10}H_9F)_2]^{2-}$, слабо связанных с двумя катионами $[Ag(CH_3CN)_2]^+$.

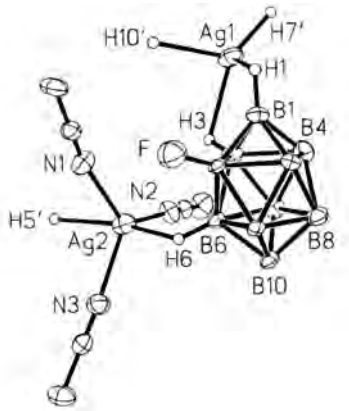


Рис. 4.2.31. Строение $[Ag(CH_3CN)_3]_2[Ag_2(2\text{-}B_{10}H_9F)_2]$ по данным РСА

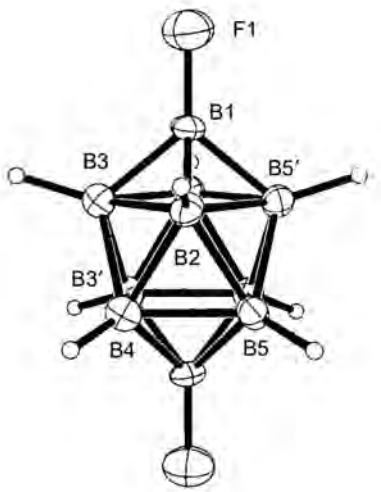


Рис. 4.2.32. Строение аниона 1,10–$[B_{10}H_8F_2]^{2-}$ по данным РСА

Кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, a=7,3918(2); b=25,3378; c=9,0839(2) Å; β=99,64(1)^0, Z=4; $\rho_{расч.}$=1,88 г/см^3; R_f=0,45. На рис. 31 приведён $^{11}B\{^1H\}$ЯМР-спектр $Cs_2(2\text{-}B_{10}H_9F)$. Число пиков в ЯМР-спектре (D_2O) соответствует C_{4v} симметрии, а на рис. 30 схема химических сдвигов в ^{19}FЯМР-спектрах $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ (n=1-3). Ядра ^{19}F в 2-$B_{10}H_9F^{2-}$, связанные с пятью координационными атомами В более экранированы, чем ^{19}F ядра в 1-$B_{10}H_9F$, связанные с четырьмя координационными атомами бора. Прибавление второго ^{19}F к 1-$B_{10}H_9F^{2-}$ даёт три изомера 1,2-, 1,6- и 1,10 -$B_{10}H_8F_2^{2-}$.

Определена также кристаллическая структура $[(C_6H_5)_4P]_2[1,10\text{-}B_{10}H_8F_2]$ (рис. 4.2.32) [98].

Детально были изучены только фторзамещённые с n=1-3. Идентификация отдельных изомеров проводилась с помощью ^{11}B, ^{13}C и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Для двухзамещённого $B_{10}H_8F_2^{2-}$ определено несколько изомеров, но преобладает 1,10-$B_{10}H_8F_2^{2-}$ (рис. 4.2.33).

Эквивалентные вершинные позиции B_1 и B_{10} подвергаются более быстрому электрофильному замещению, чем остальные восемь экваториальных позиций. Однако практически относительные скорости электрофильного замещения для двух типов позиции в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$ зависят от природы электро-

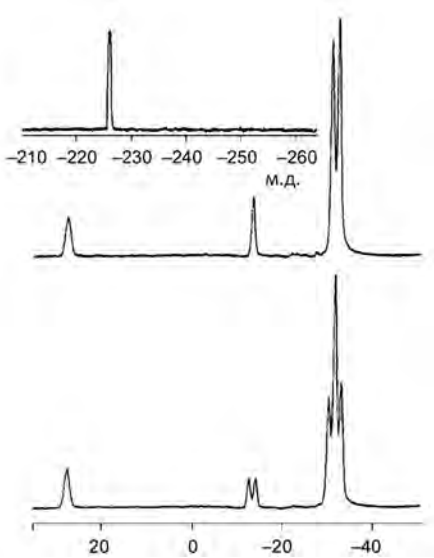


Рис. 4.2.33. ^{11}B-$\{^1H\}$- (сверху) и ^{11}B-ЯМР спектры(снизу) $[N(n\text{-}Bu)_4]_2[1,10\text{-}B_{10}H_8F_2]$

фильного реагента [98, 100, 101]. Несмотря на сравнительную лёгкость окисления $B_{10}H_{10}^{2-}$, его фторзамещённые получены, хотя и с невысокими выходами, вплоть до $B_{10}H_6F_4^{2-}$. В результате установлено, что в отличие от $B_{12}H_{12}^{2-}$ введение атома фтора в $B_{10}H_9F^{2-}$ приводит к трем изомерам: 1,2-(орто); 1,6-(мета-) и 1,10-(пара) с преобладанием пара-изомера. Лишь при введении третьего атома фтора можно говорить о наличии мета-ориентирования процессов замещения. Фторпроизводные $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ с n=4-6 в чистом виде не выделены. В таблице 15 приведены данные влияния природы растворителя на выходы фторзамещённых $B_{10}H_{10-n}F_n^{2}$ (в отн. %).

Таблица 15. Влияние растворителя на выход $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ (в отн.%) [98, 100-101]

Изомер	H_2O	ДМФА - H_2O 4:1	CH_3CN в инерте	CH_3CN на воздухе
1-$B_{10}H_9F^{2-}$	30	48	66	66
2-$B_{10}H_9F^{2-}$	46	21	21	20
1,2-$B_{10}H_8F_2^{2-}$	4	4	2	1
1,6-$B_{10}H_8F_2^{2-}$	5	5	4	3
1,10-$B_{10}H_8F_2^{2-}$	7	17	4	8
1,2,10-$B_{10}H_7F_3^{2-}$	4	3	0	1

Предположительная схема механизма реакции замещения [65]:

$$[\Delta\text{-B-H}]^{2-} \xrightarrow{FNR_3^+} \left[\Delta\text{-B}\begin{matrix}\diagup FNR_3\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^- \rightarrow \left[\Delta\text{-B}\begin{matrix}\diagup F\\ \diagdown H\text{-}NR_3\end{matrix}\right]^- \xrightarrow{NHR_3} [\Delta\text{-B-F}]^{2-}$$

Структура $[(C_6H_5)_4P]_2[1,10\text{-}B_{10}H_8F_2]\cdot 3CH_2Cl_2$ состоит из отдельных катионов $[(C_6H_5)_4P]^+$, анионов 1,10-$B_{10}H_8F_2^{2-}$ и разупорядоченных, не связанных межмолекулярным взаимодействием молекул растворителя CH_2Cl_2. Анион 1,10-$B_{10}H_8F_2^{2-}$ с D_{4d} симметрией имеет эллипсоидальную форму остова с ме-

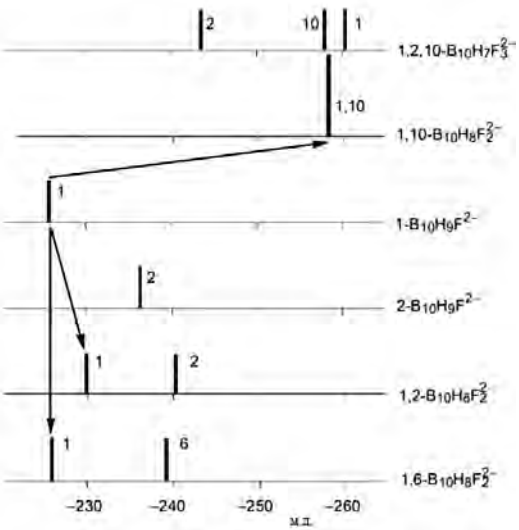


Рис. 4.2.34. Химические сдвиги ^{19}F-ЯМР спектров для солей $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ в $(CD_3)_2O$.

жатомными расстояниями: четыре B(1)-$B_{экв.}$ 1,677(8)-1,696(8) Å и 1,802(11)-1,826(11) Å, что довольно близко к данным по $B_{10}H_{10}^{2-}$ [105] и другим производным, включая 1- $B_{10}H_9I^{2-}$ [66], 1-$B_{10}H_9(NO_2)^{2-}$ [175, 176] и 1-$B_{10}H_8(N_2)_2^{2-}$ [106, 107]. Расстояния B(1)-F(1) Å существенно больше, чем B-F в 2-$B_{10}H_9F^{2-}$ 1,346(8) [100]. Фторзамещённые $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ с n=1-3 детально исследованы методами ^{11}B и ^{19}FЯМР спектроскопии. На рисунке 32 приведены ^{11}B{H} и ^{11}BЯМР-спектры $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[1,10\text{-}B_{10}H_8F_2]$ в гексадейтероацетоне, а на рис. 4.2.34 ^{19}FЯМР- спектры анионов $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ (n=1-3).

В ИК спектрах фторированных замещённых $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$ нет существенных отклонений в υ(BH) по сравнению с $B_{10}H_{10}^{2-}$, за исключением апикальных B-H связей, которые при замене B-H на B-Fсвязи вообще отсутствуют [98].

Таким образом, только с фторорганическими реагентами возможно получение фторзамещённых $B_{10}H_{10-n}F_n^{2-}$, а во всех остальных случаях применение фторирующих агентов приводит к димеризации полиэдров с образованием $B_{20}H_{18}^{3-}$ без замещения атомов водорода на фтор. Практически относительные скорости электрофильного замещения двух типов позиций в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$ в большей степени завися т от природы электрофильного реагента [71]. Как и в случае полиэдрических структур B_nX_n с n=6-9 [2], галогенсодержащие $B_{10}Cl_{10}$ и $B_{10}Br_{10}$ получены при пиролизе B_2Cl_4 и B_2Br_4, соответственно [8, 9]. Детальное структурное исследование [11] показало, что их борный остов не может быть основан только на 10 дельтраэдрах. Альтернативной возможностью является структура C_{3v} с атомами бора, сложенными в форме 1:3:3:3 «конструкции», напоминающей структуру, постулированную для $(\eta^6\text{-MeS})FeB_9H_9$ [109]. В ряде реакций $B_{10}Cl_{10}$ и $B_{10}Br_{10}$ переходят B_9Cl_9 [17] и B_9Br_9 [18].

4.2.6 $B_{11}X_{11}^{2-}$ (X=Cl-I)

Авторы [67], впервые синтезировавшие анион $B_{11}H_{11}^{2-}$, изучили также некоторые процессы его галогенирования. Так было установлено, что галогенирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ в кислых растворах приводит к отщеплению одного атома бора и образованию галогензамещённых *клозо*-декаборатов: например, бромирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ бромом даёт преимущественно $B_{10}Br_{10}^{2-}$, хлорирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ N-хлорсукцинимидом – $B_{10}Cl_8H_2^{2-}$. Бромирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ в щелочном растворе даёт $B_{11}Br_8H_3^{2-}$; бромирование бутилгипобромитом как окислителем в водных растворах [67] протекает по реакции:

$$B_{11}H_{11}^{2-} + 9BrO^- \rightarrow B_{11}H_2Br_9^{2-} + 9OH^-,$$

а с бромом в токе N_2 в щелочном растворе [112]:

$$B_{11}H_{11}^{2-} + 4Br_2 + 4OH^- \rightarrow B_{11}H_7Br_4^{2-} + 4Br^- + 4H_2O$$

Полностью галогензамещённые $B_{11}X_{11}^{2-}$ (X=Br, I) можно получить взаимодействием $[NBzl(C_2H_5)_3]_2B_{11}H_{11}$ с избытком брома или иода в CH_2Cl_2 [67, 113]

$$B_{11}H_{11}^{2-} + 11X_2 \rightarrow B_{11}X_{11}^{2-} + 11HX \qquad (X=Br, I)$$

При использовании избытка N-хлорсукцинимида $(COCH_2CH_2CO)NCl$ получен полностью замещённый $B_{11}Cl_{11}^{2-}$ [113]. Хотя в смеси присутствуют в значительных количествах $B_{11}Cl_{10}^{2-}$ и $B_{11}HCl_{10}^{2-}$. Через сутки основным про-

дуктом в растворе остаётся $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ [114]. Бромирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ бромом в водном растворе приводит к смеси $B_{10}Br_{10}^{2-}$ и $B_{10}Br_9OH$ [112, 114], однако в растворе CH_2Cl_2 с бромом (или иодом) образуется $B_{11}Br_{11}^{2-}$ и $B_{11}I_{11}^{2-}$ [113, 114].

Однако реакция стехиометрических количеств хлороимида и бората (11:1) приводит к $B_{11}Cl_{10}H^{2-}$, который при иодировании даёт $B_{11}Cl_{10}I^{2-}$ [113]. Все галогензамещённые частицы проявляют в растворе каркасную лабильность, как и $B_{11}H_{11}^{2-}$ [112]. Так при взаимодействии $B_{11}H_{11}^{2-}$ с $HgBr_2$ в CH_2Cl_2 даёт монозамещённый 7-$B_{11}H_{13}Br^-$ с раскрытием полиэдрического каркаса [111]. Однако в кристаллах $[NBzlEt_3]_2B_{11}X_{11}$ (X=Br, I) наблюдается жёсткий октаэдрический остов [113]. Электрохимическое окисление $B_{11}X_{11}^{2-}$ приходит с одноэлектронным переходом к $B_{11}X_{11}^-$, однако в отличие от $B_{11}H_{11}^{2-}$ димер $B_{22}X_{22}^{2-}$ не образуется, видимо, из-за стерических факторов [113].

Процессы галоидирования $B_{11}H_{11}^{2-}$ различными реагентами изучены довольно подробно в [67, 110-116], особенно в [114].

Полиэдрический борный каркас в анионе $B_{11}H_{11}^{2-}$, с одной стороны, подвергается быстрой флуктуации в растворе при комнатной температуре, что делает все одиннадцать атомов бора эквивалентными по временной шкале ЯМР [112, 113]. В основном состоянии свободный анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ по расчётам имеет симметрию C_{2v} с пятью наборами эквивалентных атомов бора. Поэтому он может быть легко расширен до 12-вершинного борного полиэдра, а также легко трансформирован в *нидо*-11-вершинник с HX ($B_{11}H_{13}X^-$) или H^+ и L ($B_{11}H_{12}L^-$). Это находит своё отражение и при галогенировании $B_{11}H_{11}^{2-}$. Анионы $B_{11}X_{11}^{2-}$ в большей степени, чем анион $B_{10}X_{10}^{2-}$ и особенно $B_{12}X_{12}^{2-}$ (n=H, Cl, Br, I) подвергаются процессам фрагментации, которые могут протекать различными путями: через потерю галогенид-иона X^- с образованием $[B_nX_{n-1}]^-$; через потерю BX_3, BX и $X^{\cdot}$ фрагментов. Путь деградации борного остова определяется главным образом природой X [88-91]. В [113] представлены результаты РСА монокристаллов $[(C_2H_5)_3N(C_4H_9)]_2B_{11}X_{11}$ (X=Br, I). Хлорирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ хлором в водном растворе приводит к полному замещению всех B-H связей на B-Cl и образованию аниона $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ [89]. В работе [89] также показано, что с избытком N-хлорсукцинимида анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ полностью хлорируется:

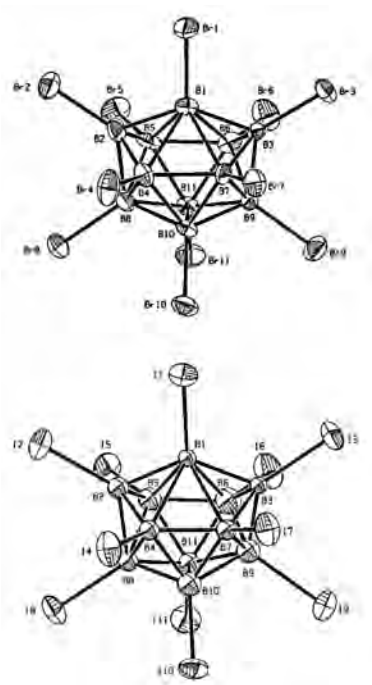


Рис. 4.2.35. Строение анионов $[NBzlEt_3][B_{11}Hal_{11}]$ (Hal = Br, I).

$$B_{11}H_{11}^{2-} + 11(COCH_2CH_2CO)NCl \rightarrow B_{11}Cl_{11}^{2-} + 11(COCH_2CH_2CO)NH$$

Со стехиометрическим количеством N-хлорсукцинимида образуется $B_{11}HCl_{10}^{2-}$, который при последующим иодировании иодом образует смешанный $B_{10}Cl_{10}I^{2-}$. В качестве хлорпроизводных образуются также $B_{11}Cl_{11}^{2-}$ и $B_{10}Cl_{10}^{2-}$, причём количество

последнего накапливается со временем вплоть до 100% после 24 часов. Хлорирование $B_{11}HCl_{10}^{2-}$ бутилгипохлоритом приводит вначале к смеси $B_{11}Cl_{10}^{2-}$ и $B_{10}Cl_{10}^{2-}$, а при применении 4 экв C_4H_9OCl образуется только $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ [113]. Все эти галогенированные частицы проявляют каркасную лабильность в растворе. В кристаллах $[NBzl(C_2H_5)_3]_2B_{11}X_{11}$ (X=Br, I), однако, наблюдается жёсткость октадекаэдрического каркаса (рис. 4.2.35) [113].

Анион $B_{11}HCl_{10}^{2-}$ при действии избытком Br_2 и I_2 переходит в $B_{11}Br_{11}^{2-}$ и $B_{11}I_{11}^{2-}$. Пергалогенированные анионы $B_{11}Br_{11}^{2-}$ и $B_{11}I_{11}^{2-}$ были получены также прямым бромированием и иодированием $B_{11}H_{11}^{2-}$ [113]

$B_{11}H_{11}^{2-} + 11X_2 \rightarrow B_{11}X_{11}^{2-} + 11HX$ (X=Br, I)

В [113] представлены результаты РСА $[NBzl(C_2H_5)_3]_2B_{11}Br_{11}$ и $[NBzl(C_2H_5)_3]_2B_{11}I_{11}$ [табл. 16]

($[NBzl(C_2H_5)_3]^+$ - (бензилтриэтиламмоний)-катион).

Таблица 16. Данные РСА для $[NBzl(C_2H_5)_3]_2B_{11}X_{11}$

Параметры	X=Br	X=I
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/a$
a/ρm	1034,9(2)	1305,9(2)
b/ ρm	1863,3(20	1936,6(3)
c/ρm	2338,5(4)	2062,8(8)
βl^0	100,23(20	106,23(2)
ν/nm	4,4377(12)	5,009(2)
Z	4	4
Рассчитанная плотность, г/см^3	2,069	2,519

РСА кристаллов выполнен при 203 (Br) и 233(I) K. На рис. 35 представлены структуры анионов, а в таблице 17 приведены усреднённые длины связей B-B (Å) в анионах.

Таблица 17. Усреднённые длины B-B связей в анионах $B_{11}X_{11}^{2-}$ (X=H, Br, I).

Типы B-B связей		X=H	X=Br	X=I
B_1-B_2	(2)	1,746	1,74	1,81
B_1-B_4	(4)	2,009	2,06	2,16
B_2-B_4	(4)	1,662	1,68	1,72
B_4-B_7	(2)	1,745	1,78	1,74
B_4-B_8	(4)	1,854	1,87	1,86
B_4-B_{10}	(4)	1,781	1,79	1,77
B_8-B_{10}	(4)	1,777	1,80	1,75
B_{10}-B_{11}	(1)	1,774	1,77	1,77
		1,809	1,82	1,81

Основная особенность структуры галогенпроизводных $B_{11}X_{11}^{2-}$ заключается в том, что каркас B_{11} в $B_{11}Br_{11}^{2-}$ и $B_{11}I_{11}^{2-}$ близок к $B_{11}H_{11}^{2-}$, недалеко от основного состояния C_{2v} свободного аниона. Усреднённые B-B расстояния близки и не сильно отклоняются от $B_{11}H_{11}^{2-}$.

^{11}ВЯМР-спектры $B_{11}X_{11}^{2-}$ содержат один синглет при δ=-6,0(C), -7,4(Br) и -13,4(I) м. д. в отличие от дублета при δ=-16,7 (в CH_2Cl_2) [112б 113]. Соотношение интенсивностей пиков 4:2:2:1, ожидаемое для жёсткой C_{2v} конфигурации аниона $B_{11}X_{11}^{2-}$ не обнаружено до -80^0 C, а наблюдалось два сигнала с отношением 10:1

при δ=-7,6 и -16,3 для X=H и δ=-5,5 и -18,9 м. д. для X=I, причём три из этих пиков – синглеты, а пик при -16,3 м. д. является дублетом. При электрохимическом окислении $B_{11}X_{11}^{2-}$ происходит одноэлектронный переход, и образуется анион-радикал $B_{11}X_{11}^{\bullet-}$ (X=Br, I), который не димеризуется в $B_{22}H_{22}^{2-}$, как это наблюдается для $B_{11}H_{11}^{2-}$, вероятно, из-за стерических препятствий. Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ с кислотами HX при низких температурах образует протонированный анион $B_{11}H_{12}^{-}$ и затем переходит в *нидо*-анион $B_{11}H_{13}X^{-}$ при температурах выше -10^{0}C и избытке HX [116, 118]. Взаимодействие $B_{11}H_{11}^{2-}$ с водным раствором хлористого водорода даёт *нидо*-$B_{11}H_{13}(OH)^{-}$ [111б 116], вероятно, через стадию протонирования. На рис. 4.2.36 представлено строение анионов 2-6,8-10$B_{11}H_3Cl_8^{2-}$ (а) и 2-10-$B_{11}H_2Cl_9^{2-}$ (б) [114].

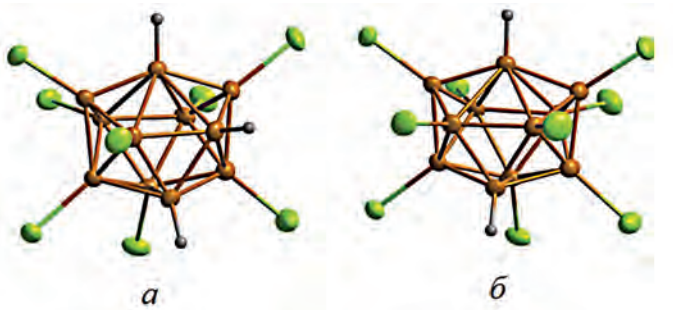


Рис. 4.2.36. Строение анионов [2,3,4,5,6,8,9,10 – $B_{11}H_3Cl_8]^{2-}$ (а) и [2,3,4,5,6,7,8,9,10-$B_{11}H_2Cl_9$] (б).

Одиннадцативершинный нейтральный полиэдр $B_{11}Cl_{11}$ [2, 17] был получен при реакции B_2Cl_4 с большим избытком BCl_3 при комнатной температуре с выходом 97%. Взаимодействие $B_{11}Cl_{11}$ с водородом H_2 при 150^{0}C даёт замещённый нейтральный $H_9B_9Cl_7$ [13], который в свою очередь с Cl_2, Br_2 и I_2 при температуре 135^{0}C трансформируется в B_9Cl_9 и B_9Br_9, соответственно [17].

Нейтральный $B_{11}Cl_{11}$ образуется также при небольшом и медленном нагревании B_2Cl_4

$B_2Cl_4 \rightarrow B_{11}Cl_{11} + B_{12}Cl_{12} + B_{10}Cl_{10}$ [2, 17]

В синтезе $B_{11}Cl_{11}$ следует учитывать, что при повышении температуры протекают реакции: $B_{11}Cl_{11} + BCl_3 \rightarrow B_{10}Cl_{10} + B_2Cl_4$

4.2.7 $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=F-I)

Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ является термодинамически и кинетически наиболее стабильным в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) и остальные члены этой серии переходят в него при высоких температурах. Анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$ демонстрируют удивительную способность к различным реакциям замещения по связи B-H на различные функциональные группы при сохранении борного остова B_{12}. Это было установлено уже в первых публикациях по $B_{12}H_{12}^{2-}$ [64, 65, 119]. Пространственно-ароматический характер этих кластерных систем чётко проявляется в региоселективности реакций замещения, что особенно характерно для процессов галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Авторы [65] впервые детально исследовали процесс галоидирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ свободными галогенами Cl_2, Br_2, I_2 и показали, что $B_{12}H_{12}^{2-}$ более устойчив к реак-

циям галогенирования, чем анион $B_{10}H_{10}^{2-}$, и реакционная способность галогенов убывает в ряду $Cl_2>Br_2>I_2$ как для $B_{12}H_{12}^{2-}$, так и для $B_{10}H_{10}^{2-}$. Так были синтезированы галогензамещённые анионы $B_{12}H_{11}Cl^{2-}$, $B_{12}H_6Cl_6^{2-}$, $B_{12}Cl_{12}^{2-}$, $B_{12}H_6Br_6^{2-}$, $B_{12}H_2Br_{10}^{2-}$, $B_{12}Br_{12}^{2-}$, $B_{12}H_{10}I_2^{2-}$, $B_{12}I_{12}^{2-}$, $B_{12}H_3Br_6Cl_3^{2-}$, $B_{12}Br_8F_4^{2-}$, $B_{12}H_8F_3I^{2-}$.

Чешские учёные в обзоре [176] проанализировали эффекты *экзо*-замещения в галогензамещённых икосаэдрических $B_{12}X_{12}^{2-}$ и октаэдрических $B_6X_6^{2-}$анионах как экспериментально, так и теоретически на уровне MP2/def2-SVP и показали удовлетворительное соответствие теоретических расчётов с экспериментальными даннами РСА и ЯМР. Установлено также, что мета-изомеры $B_{12}H_{10}Cl_2^{2-}$ и $B_6H_4Cl_2^{2-}$ термодинамически более стабильны, что также подтверждается соответствием между рассчитанными энергиями активации и экспериментальными наблюдениями процессов галогенирования. Аналогичные результаты получены при расчёте процессов галоидирования $B_{12}H_{11}Cl^{2-}$ с применением B3LYP/def2-TZVP//PBE/def2-SVP [176]. Исследования ограничивались только моно- и дизамещёнными $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ и $B_6H_{6-n}X_n^{2-}$ (X=F-Br, n=1, 2). Для дизамещённых – это 1,2-(орто-) 1,7-(мета-) и 1,12-(пара-) изомеры в случае $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ и 1,2-(цис-) и 1,6-(транс-) изомеры для $B_6H_4X_2^{2-}$.

При галогенировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ выделены 1-$B_{12}H_{11}X^{2-}$, 1,7-$B_{12}H_{10}X^{2-}$ и 1,2-$B_{12}H_{10}X^{2-}$ с соотношением изомеров 7:3,7:1 для X=Cl, соответственно, и 9:4:1 для X=Br. Экспериментальные геометрические параметры исходных $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$ и галогензамещённых, получение и данные РСА [126, 135, 177, 178] находятся в удовлетворительном соответствии с вычисленными. Вычисленные B-B и B-X расстояния обычно слегка завышены (до 0,05 Å), хуже с B-H расстояниями (± 0,15 Å), хотя для B-H связей экспериментальные данные из ЯМР спектров (R_{B-H}=1,19 Å [179-181]) на поликристаллическом $Cs_2B_6H_6$ близки (R_{B-H}=1,19 Å с $\Delta_{эксп.-colc.}$=0,04 Å).

Термодинамическая стабильность всех позиционных изомеров $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ (X=F, Cl, Br; орто-, мета- и пара-) и $B_6H_4X_2^{2-}$ (X=Cl, Br; цис-, транс-) были вычислены с применением приближения DFT/B3LYP, представлены в таблице 18 [176].

Таблица 18. Равновесное расстояние (в Å) в моно и дизамещённых $B_{12}H_{12-n}^{2-}$ и $B_6H_{6-n}X_n^{2-}$ анионах, вычисленные по MP2/def2-SVP оптимизации. Соответствующие значения, полученные из РСА, приведены в скобках.

X	изомер	B1-X	B1-B2	B1-B7	B1-B12
H		1,22 (1,10)[a]	1,79 (1,78)[a]	2,90 (2,89)[a]	3,41 (3,39)[a]
F	моно	1,41	1,79	2,90	3,41
	орто	1,41	1,80	2,90	3,41
	мета	1,41	1,79	2,91	3,41
	пара	1,41	1,79	2,90	3,41
Cl	моно	1,85 (1,84)[б]	1,79 (1,78)[б]	2,89 (2,87)[б]	3,39 (3,37)[б]
	орто	1,84	1,79	2,89	3,39
	мета	1,85	1,78	2,87	3,39
	пара	1.85	1,79	2,88	3,38
Br	моно	2,02(2,02)[б]	1,78 (1,76)[б]	2,88(2,85) [б]	3,38 (3,34)[б]
	орто	2,01	1,78	2,89	3,39
	мета	2,02	1,78	2,86	3,38
	пара	2,02	1,78	2,88	3,36

X	изомер	B1-X	B1-B2	B1-B6
H		1,23 (1,08)[b]	1,75 (1,72)[b]	2,47 (2,44)[b]
F	моно	1,43	1,74	2,45
	цис	1,43	1,74	2,46
	транс	1,43	1,74	2,43
Cl	моно	1,87	1,73	2,44
	цис	1,86	1,73	2,45
	транс	1,87	1,73	2,41
Br	моно	2,05	1,73	2,42
	цис	2,03	1,72	2,44
	транс	2,03	1,73	2,39

a-[177]; δ-[135]; c-[179-181]

Различие между относительными стабильностями этих изомеров довольно малы (~1ккал/моль). Во всех случаях стабильность мета-изомеров немного выше. Вычисленные термодинамические стабильности удовлетворительно согласуются с экспериментальными для $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ как в отношении большей стабильности мета-изомеров, так и в отношении полуколичественного отношения орто/мета (от 1:3 до 1:5). Тем не менее они не объясняют отсутствие пара-изомера. Например, экспериментальное цис/транс отношение для $B_6H_4X_2^{2-}$: 6:4 для $B_6H_4Cl_2^{2-}$ и 1:10 для $B_6H_4Br_2^{2-}$ [21, 24] и не согласуются с вычисленными термодинамическими стабильностями, хотя расхождение также ~1ккал/моль. Соотношение изомеров в этих галогензамещённых составляет 4:1 для цис-/транс-изомеров. Что касается механизма реакций галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$, нужно иметь в виду фундаментальные различия в химии фторирования, с одной стороны, и хлорирования с другой, а также различия в химии B_{12} и B_6-анионов, как концевых членов ряда $B_nH_n^{2-}$. Нужно учитывать влияние среды, например, жидкий безводный HF и водные растворы Cl_2 и Br_2 [182, 40]. Так, в водном растворе хлор и бром могут подвергаться диспропорционированию: $X_2 + H_2O \leftrightarrow HX + HOX$,
продукты которого, в свою очередь, при диссоциации меняют кислотность среды. Таким образом, в водном растворе хлора и брома присутствуют частицы X^-, OH^-, OX^-, HOX. Примеры процессов галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$B_{12}H_{12}^{2-} + HX \rightarrow B_{12}H_{11}X^{2-} + H_2$
$B_{12}H_{11}X^{2-} + HX \rightarrow B_{12}H_{10}X_2^{2-} + H_2$
$B_{12}H_{12}^{2-} + X_2 \rightarrow B_{12}H_{11}X^{2-} + HX$
$B_{12}H_{11}X^{2-} + X_2 \rightarrow B_{12}H_{10}X_2^{2-} + HX$

Галогенирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ с HX (X=F, Cl, Br) протекает через протонирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ с образованием протонированного интермедиата для второй стадии галогенирования [65, 183]. Вычисленные энергии активации для первой стадии замещения 66,3; 53,3 и 43,7 ккал/моль для X=Fe, Cl, Br, соответственно. Вторая стадия замещения характеризуется практически идентичным механизмом реакций и длиной образующейся B-X связей 2,0; 2,7 и 3,0 Å для X=F, Cl, Br, соответственно. Энергии активации для $B_{12}H_{11}X^{2-} + HX$ составляют 62,-63,5 кк/моль для фторирования; 52,7-53,8 кк/моль для хлорирования 44,9-47,8 кк/моль для бромирования, причём наименьшее значение барьера приходится для мета-изомера $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ (кроме фторирования). Образующиеся продукты

боле стабильны, чем исходные для всех процессов, и, следовательно, реакции экзотермические с наибольшей устойчивостью у мета-изомера.

Следует отметить, что прямое взаимодействие первого вступившего галогена на дальнейшее замещение является определяющим как термодинамически, так и кинетически. Однако во всех случаях разница в энергии невелика. Следует отметить также ещё три проблемы при изучении механизма этих реакций с $B_{12}H_{12}^{2-}$. Первое, существенные расхождения между вычисленными и экспериментально полученными данными относятся только к реакции $B_{12}H_{12}^{2-}$ с HF, которая протекает с большой степенью замещения. Второе, HCl и HBr являются более сильными кислотами, чем HF, и только часть молекул HCl и HBr присутствует в недиссоциированном состоянии в растворе, и поэтому сомнительно рассматривать механизм хлорирования и бромирования на основе недиссоциированных HX (X=Cl, Br). Альтернативный механизм основан на реакциях протонирования:

$B_{12}H_{12}^{2-} + HX \rightarrow B_{12}H_{10}^{2+} + H^+ + X^- \rightarrow B_{12}H_{13}^- + X^- \rightarrow B_{12}H_{11}^- + H_2 + X^- \rightarrow B_{12}H_{11}X^{2-} + H_2$

Этот механизм был предложен первыми исследователями процессов галогенирования в [65]. Наконец, при галогенировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ свободными Cl_2 и Br_2 установлено, что в обоих случаях реакции галоидирования сильно экзотермичны ($\Delta G^0(\Delta H^0)$=-55,9 и -35,9 кк/моль для хлорирования и бромирования, соответственно). И на первой стадии интермедиат содержит как исходные частицы, так и продукты реакции с очень небольшой энергией активации в ΔG^*=0,1 и 8,7 кк/моль для X=Cl и Br, соответственно, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Наиболее удобными методами квантовохимических этих расчётов были DFT и MP2, а также в сочетании с ^{11}ВЯМР-спектроскопией и РСА, начиная с первых расчётов механизма этих реакций, выполненных Хоффманом и Липскомом [131]. Они предложили, что электрофильное замещение в $B_{12}H_{12}^{2-}$ галогенами будет протекать к соседним борным позициям 1,2 и 1,2,3 борного остова. Значительно позже экспериментальная работа Притца и сотр. [136] показала, что эти положения Липскома и Хоффмана верны и что 1,2-изомер является предпочтительным при второй стадии галогенирования, что было основано на неверном трактовании данных ^{11}ВЯМР, так как второй изомер не был выделен и данные не были сравнены. В [139, 176] более глубокая экспериментальная проверка показала, что доминирующим изомером является 1,7- $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ (X=Cl, Br), а орто-изомер 1,2- $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ выделен лишь в небольших количествах. Выполненные ЯМР-исследования в [185] позволили понять влияние галогензамещения в гетероборатах. Так они показали, что в SB_9H_9 и $SB_{11}H_{11}$ первоначальная атака галогенами не коррелируется с распределением зарядов по борному остову и важным является перестройка продуктов. Эти же молекулы были исследованы теоретически, и направления реакций замещения были объяснены в термах занятых МО [186]. Региоселективное фторирование было показано в [102, 103] для карборанов и в [1, 121-127] для анионов $B_nH_n^{2-}$. В результате DFT расчётов авторы [187] полагают, что региоселективность реакций замещения определяется кинетическими факторами. Однако в [188] механизм региоселективности реакций замещения в $CB_5H_6^-$ и $CB_9H_{10}^-$с HF объясняют на основе термодинамических факторов. В [176] на основе рас-

чётов установили, что галогенирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ напоминает электрофильный механизм замещения в карборане с $CB_{11}H_{12}^-$, ранее рассмотренный в [189]. Если кратко, то HX, приближаясь к B_{12}, образует комплекс и через переходное состояние переходит в конечный продукт через выделение молекулы H_2.

Величина вычисленных барьеров предполагает, что скорость реакции должна возрастать в ряду F<Cl<Br, что противоречит экспериментальным данным Муэттертиса в [65]. Что касается изомерии, то вычисленные барьеры показывают предпочтительность образования мета-изомеров, что согласуется с экспериментальными данными. Так, экспериментально определенное соотношение изомеров 1,2/1,7 для $B_{12}H_{10}Cl_2^{2-}$ равно 1:4 [176] и соответствует различию в ΔG ~0,8 кк/моль.

Для боранов и карборанов наиболее распространены реакции замещения по электрофильному (SE) и электрофильному нуклеофильно-индуцированному механизму (EINS), причём последний тип механизма протекает через отщепление атома водорода с последующей атакой нуклеофилом на свободную вершину бора. В [176] этот механизм в экспериментальных условиях наблюдается при наличии таких катионов, как Li^+ в случае галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ аниона. Для аниона $B_6H_6^{2-}$ вначале борный остов открывается OH^- ионом и затем процесс протекает через два интермедиата. Если исключить присутствие OH^- или HOX, то этот механизм подобен предложенному для фторирования $CB_5H_6^-$ [188]. Несмотря на сходство рассмотренных выше систем $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$ с делокализованной электронной системой, обладающих пространственной ароматичностью с одной стороны, и бензолом и бензолподобными соединениями с двухмерной электронной делокализацией, их электронная структура различна [190]. Конечно, электронная структура определяет химию этих систем. Так в бензоле богатая π-электронами система в процессах замещения перераспределяется по кольцу, вызывая индуктивные и резонансные эффекты, и таким образом контролирует позиции заместителей [120]. Полиэдрические бораны отличаются от бензолоподобных тем, что делокализованная электронная система является электронодефицитной, и поэтому индуктивные и резонансные эффекты не играют такой роли как в случае с бензолом.

Галоидирование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ галогенводородами HF и HCI не может быть удовлетворительно объяснено как радикальный, так и электрофильный процесс. Реакцию можно объяснить как нуклеофильную при принятии условий:

$$B_{12}H_{12}^{2-} + H^+ \leftrightarrow HB_{12}H_{12}^-$$

$$HB_{12}H_{12}^- + H^+ \leftrightarrow H_2B_{12}H_{12}$$

Эти равновесия можно принять при минимальном количестве воды. Протонированные частицы должны содержать электрофильные атомы бора, чувствительные к нуклеофильной атаке:

$$HB_{12}H_{12}^- + F^- \xleftrightarrow{-H_2} H_2B_{11}F^{2-}$$

В [65] исследован процесс фторирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ фтористым водородом и в зависимости от условий выделены фторзамещённые $B_{12}H_8F_4^{2-}$, $B_{12}H_7F_5^{2-}$, $B_{12}H_6F_6^{2-}$. Фторирование фтором приводило к $B_{11}F_{11}OH^{2-}$ и BF_4^- в равных количествах. Поэтому авторы [65] этот тип реакций характеризуют как процесс кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения. Подобным образом можно характеризовать и другие реакции замещения $B_{12}H_{12}^{2-}$ [119].

Для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ известны все галогензамещённые $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ с n=1-12 и X=F, Cl, Br, I. Наиболее полно и систематически изучены процессы фторирования [41, 65, 101, 124-126, 129]. Фторирование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ впервые было изучено в 1964 году [65] и более детально в [41, 121-124] процесс фторирования исследован на основе реакции $B_{12}H_{12}^{2-}$ с жидким фтористым водородом. Процесс фторирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ жидким фтористым водородом по реакции

$$B_{12}H_{12}^{2-} + nHF \rightarrow B_{12}H_{12-n}F_n^{2-} + n\,H_2$$

протекает ступенчато в зависимости от температуры (табл. 19). Этим методом выделены все члены этого ряда, кроме монофторзамещённого аниона $B_{12}H_{11}F^{2-}$, который был синтезирован с применением KHF_2 в расплаве [124]. Монозамещённый анион синтезирован также взаимодействием $Cs_2B_{12}H_{12}$ с [1-(хлорметил)-4F-1,4-диазониабицикло[2,2,2]октан]$(BF_4)_2$ [101]. И, наконец, известен метод синтеза $B_{12}H_{11}F^{2-}$ по реакции безводного KHF_2 с $Na_2B_{12}H_{12}$ при – 15- -7^{0}C в атмосфере азота с последующим хроматографическим разделением CH_2Cl_2-H_2O раствора и осаждением монофторзамещённого в форме $[(C_4H_9)_4N]_2B_{12}H_{11}F$. На рис. 4.2.12 приведён его ^{11}B- и ^{11}B{^{1}H} ЯМР спектр: δ=+9,0; -16,7 (133,8 Гц); -18,2 (133,8 Гц); -23,9 (128,3 Гц) и отношение интегральных интенсивностей 1:5:5:1. ^{19}FЯМР $B_{12}H_{11}F^{2-}$ состоит из квартета – 209,1; -209,2; -209,4 и -209,6 м.д. с j=60 Гц. На рис. 4.2.13 представлены ИК- и Раман- спектры $Cs_2B_{12}H_{11}F$ [41].

Методы РСА и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B и ^{19}F и колебательной спектроскопии позволили провести полный анализ изомеров в этой системе [18, 41, 42, 44, 62, 65, 69, 100-102, 121-127, 130]. Число возможных изомеров в замещённых $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$ значительно больше, чем у бензола. Если для двузамещённого $B_{12}H_{10}F_2^{2-}$, как и в случае бензола, существует три изомера (орто-, мета- и пара), то в случае шестизамещённого $B_{12}H_6F_6^{2-}$ их 24. Согласно [131] для $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ число изомеров в зависимости от n:

N	1	2	3	4	5	6
Общее число изомеров	1	3	5	12	14	24
Число геометрических изомеров	1	3	5	10	12	18

Таблица 19. Температурная зависимость и выход фторпроизводных $K_2B_{12}H_{12-n}F_n$ при реакции

	Соединение	Температурный интервал синтеза, ^{0}C	Выход, %
1	$K_2B_{12}H_{11}F{\cdot}H_2O$*	290 (KHF_2)	95
2	$K_2B_{12}H_{10}F_2{\cdot}H_2O$	<-20	98
3	$K_2B_{12}H_9F_3{\cdot}H_2O$	-20-20	91
4	$K_2B_{12}H_8F_4{\cdot}H_2O$	40-70	95
5	$K_2B_{12}H_7F_5{\cdot}2H_2O$	90-150	95
6	$K_2B_{12}H_6F_6{\cdot}2H_2O$	180-210	93
7	$K_2B_{12}H_5F_7{\cdot}2H_2O$	220-280	95
8	$K_2B_{12}H_4F_8{\cdot}2H_2O$	300-330	82
9	$K_2B_{12}H_3F_9{\cdot}2H_2O$	350-400	80
10	$K_2B_{12}H_2F_{10}{\cdot}2H_2O$	450-500	70
11	$K_2B_{12}HF_{11}{\cdot}2H_2O$	510-530	50
12	$K_2B_{12}F_{12}{\cdot}2H_2O$	550-580	39

* получен по реакции: $K_2B_{12}H_{12} + KHF_2 \rightarrow K_2B_{12}H_{11}F + H_2$
расплав

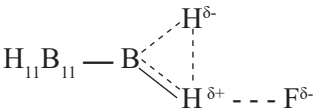
Процесс фторирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ жидким фтористым водородом, как уже отмечалось, протекает по кислотно-катализируемому механизму нуклеофильного замещения [65], включающему процессы протонирования и образования интермедиата $HB_{12}H_{12}^{2-}$:

$H^+ + B_{12}H_{12}^{2-} \leftrightarrow HB_{12}H_{12}^-$

$H_{11}B_{11}B\text{-}H^{\delta-}\ldots H^{\delta+}\text{-}F$

Экстремальное значение энергии связи $D_0(H_B\ldots H_F)$ должно быть <15кDж/м (H_2-связь).

Чем больше сродство к протону у атома бора, тем выше склонность к образованию интермедиата



Анализ результатов исследования продуктов фторирования показал, что вплоть до $B_{12}H_6F_6^{2-}$ наблюдается образование практически по одному изомеру (рис. 4.2.37).

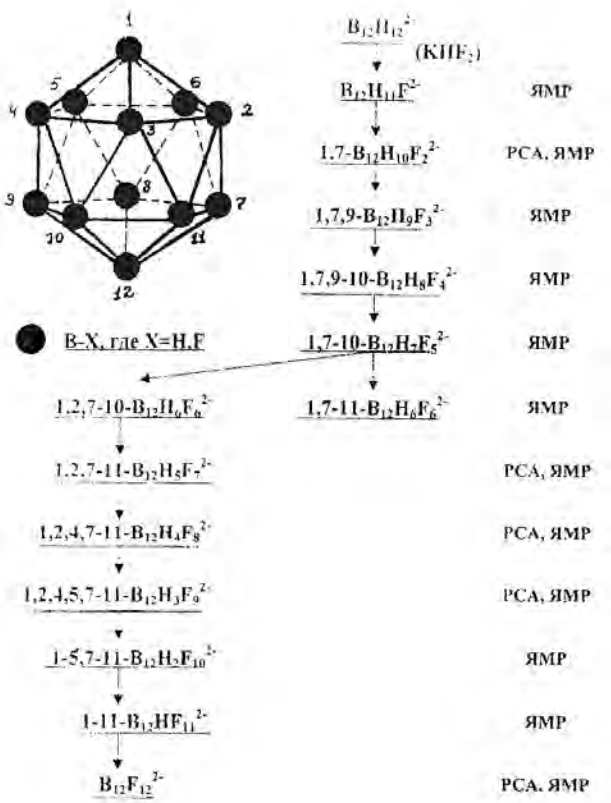


Рис. 4.2.37. Изомерный состав продуктов реакций фторирования аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Изомерная чистота этих фторзамещённых продуктов составляет ~ 95%, хотя в спектрах ^{19}FЯМР наблюдались и побочные сигналы, суммарная интегральная чистота которых, как правило, не превышала 5%. Эти данные показывают, что атом фтора является мета-ориентантом и всегда занимает в борном полиэдре позиции с наибольшим числом мета-положений к уже присутствующим в анионе атомам фтора. Эта тенденция сохраняется вплоть до $B_{12}F_{12}^{2-}$. Первое орто-положение фтора появляется только у тетразамещённого аниона $B_{12}H_8F_4^{2-}$ (рис. 4.2.38).

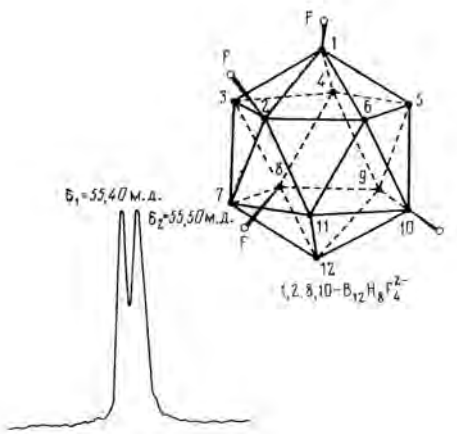


Рис. 4.2.38. Спектр ЯМР ^{19}F соли $K_2B_{12}H_8F_4$ в H_2O.

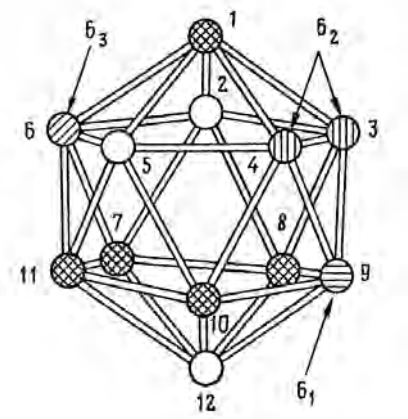


Рис. 4.2.39. Последовательность замещения и строение изомеров $K_2B_{12}H_{12-x}F_x$, где x = 4, 5, 6, 7, 8.

В ^{19}FЯМР спектре появляются два сигнала от фрагментов, имеющих и не имеющих атомов фтора в *орто*-положении, а первое *пара*-положение фтора – у одного $B_{12}H_6F_6^{2-}$. На рис. 37а представлены последовательность и строение изомеров в ряду $K_\sigma B_{12}H_{12-x}F_x^{2-}$ с x=4, 5, 6, 7, 8 (рис. 4.2.39).

Штрих-диаграммы ^{11}BЯМР спектров $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$ представлены на рис. 4.2.40.

Видно монотонное смещение сигналов в область сильного поля с ростом степени замещения, что указывает на такое перераспределение электронной плотности на концевых связях B-H, при котором на атомах бора электронная плотность повышается, а на атомах водорода понижается, что приводит к упрочнению B-H связей с ростом степени замещения. Аналогичный вывод можно сделать и на основании закономерного смещения сигналов ^{19}F в область слабого поля во фторзамещённых $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$. Поэтому последовательное введение фтора в анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ требует от каждой следующей стадии фторирования более высокой энергии активации, что достигается повышением температуры от -20 до 580^{0}C. Таким образом, делокализованная электронная структура $B_{12}H_{12}^{2-}$ ведёт себя как пространственная ароматическая (трёхмерная) система [1, 65, 124]. Природа стереоспецифичности фторирования кластера $B_{12}H_{12}^{2-}$ в настоящее время объясняется именно с этих позиций, хотя в [3] было предложено для описания

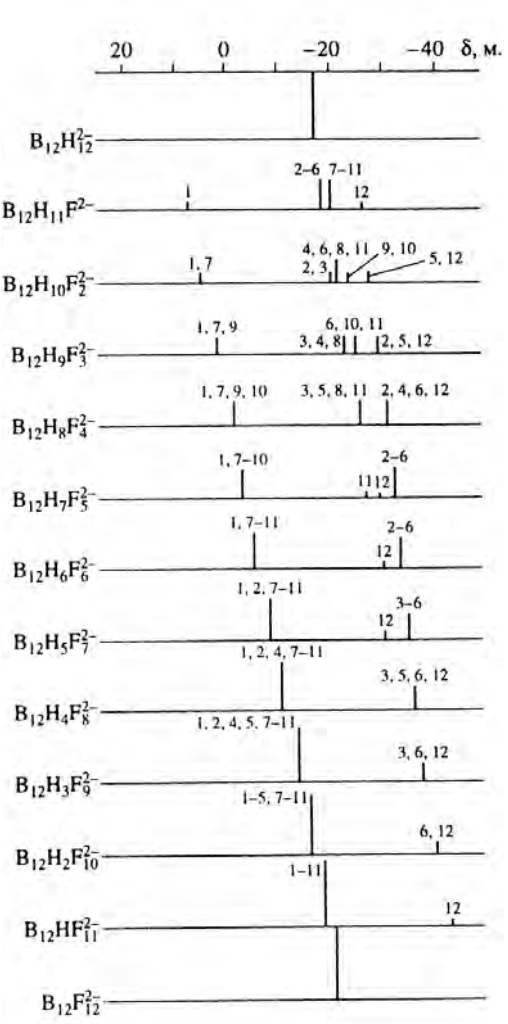


Рис. 4.2.40. Штрих-диаграмма спектров ^{11}B-ЯМР продуктов фторирования.

последовательности расположения атомов фтора при фторировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ использовать другой подход, основанный на использовании эффективных зарядов на атомах бора [65, 124]. На основе квантовохимических расчётов полагается, что все атомы бора во фторированном кластере $B_{12}H_{11}F^{2-}$, кроме непосредственно связанного с атомом фтора, несут отрицательный заряд. Наименьший по модулю эффективный заряд расположен на атомах бора в метаположении к фторированному атому бора, и атом фтора в первую очередь будет замещать водород при этом атоме бора. Это согласуется с экспериментами фторирования $B_{12}H_{11}F^{2-}$ с образованием изомера 1,7- $B_{12}H_{10}F_2^{2-}$ (рис. 4.2.41).

Однако следует отметить, что эффективный заряд атомов – это «статические» индексы реакционной способности, относящиеся к молекуле в её равновесной конфигурации, а в реакциях замещения имеют место сложные пространственные перемещения электронной плотности атомов, когда направления реакций и их скорости определяются энергиями активации, теплотами реакций

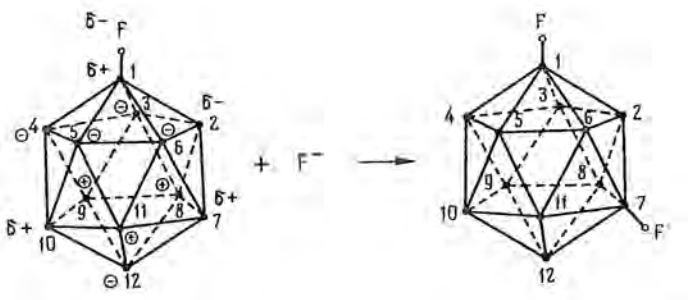


Рис. 4.2.41. Перераспределение электронной плотности в полиэдре $B_{12}H_{11}F^{2-}$ при нуклеофильном замещении атомов водорода в положениях 1 и 7

и другими «динамическими» индексами, отражающими энергетику пространственных перемещений атомов. При использовании в качестве фторирующих реагентов фторсодержащих органических соединений (особенно F-TEDA) в зависимости от природы растворителя, стехиометрии реагентов и температуры процесса выделены следующие фторзамещенные соединения в серии $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$, n=1-7 и n=12 [101]. Полностью замещённый $B_{12}F_{12}^{2-}$ получен при большом избытке F-TEDA и температуре ниже 100^0C, тогда как с жидким фтористым водородом для полного замещения B-H связей на B-F требуются более высокие температуры. Масс-спектрометрические исследования показали наличие в продуктах фторирования частиц $B_{12}H_{11}^{2-}$, образующих димеры $B_{24}H_{23}^{3-}$ за счёт одноэлектронного электрохимического окисления, причём этот процесс затруднён при повышении содержания фтора [130]. Образование различных фторзамещённых в этих реакциях затрудняет идентификацию отдельных изомеров. В случае менее симметричного $B_{10}H_{10}^{2-}$ замещение атомов водорода на фтор в первую очередь идёт по наиболее реакционным центрам – вершинам тетрагональной архимедовой антипризмы, имеющим минимальные координационные числа. При фторировании $B_{10}H_{10}^{2-}$ в жёстких условиях фтором, HF и другими фторагентами происходит не образование фторзамещённых, а димеризациия полиэдров типа $B_{20}H_{18}^{3-}$ [18].

Для фторзамещённых k_2[1,7- $B_{12}H_{10}F_2$]·H_2O [98], Cs_2[1,2,4,5,8,9,11- $B_{12}H_5F_7$]·H_2O [122], Cs_2[1,2,4,5,7, 8,9,11- $B_{12}H_4F_8$·$2H_2O$ [124], $0{,}4k_2[B_{12}H_4F_8]$ $0{,}6k_2[B_{12}H_3F_9]$ $2H_2O$ [124] и $Cs_2B_{12}F_{12}$·H_2O [122] выполнены рентгеноструктурные исследования и установлена геометрия фторзамещённых анионов. В ряду фторзамещённых додекаборатов калия и цезия $M_2B_{12}H_{12-n}F_n$ (M=K, Cs) [122, 124] имеются только два структурных типа. К первому относятся соли с n=2, 4, ко второму – все остальные. Из этого следует, что поскольку симметрия большинства замещённых различна, то во всех случаях следует ожидать статистической разупорядоченности фторзамещённых анионов относительно положений атомов фтора и водорода. Кристаллическая структура соли с анионом $B_{12}F_{12}^{2-}$ вследствие отсутствия атомов водорода, первоначально как наиболее простая была определена в форме $Cs_2B_{12}F_{12}$·H_2O (рис. 4.2.42): ромбическая решётка, пр. гр. P2,2,2, a=9,816(1), b=10,330(1), c==15,161(2) Å; V=15,37(3) A^3, Z=4; ρ(выч.)=2,85, ρ(экс.)=2,83 г/$см^3$. Расстояния B-B находятся в интервале 1,76(1)-1,81(1) Å; B-F-1,37(1)-1,41 Å. В ионной структуре имеются два кристаллохимически различных иона Cs^+, каждый из которых окружён пятью икосаэдрическими анионами $B_{12}F_{12}^{2-}$. В этой структуре не проявляются какие-то преимущественные направления координации $B_{12}F_{12}^{2-}$ с катионами Cs^+, что позволяет рассматривать анион $B_{12}F_{12}^{2-}$ как сферический с эффективным радиусом 3,42 Å. Фторододекаборат $Cs_2B_{12}H_5F_7$·H_2O кристаллизуется в изоструктурном типе по отношению к $Cs_2B_{12}F_{12}$·H_2O, имеет ту же пр.гр., но несколько иные параметры решётки a=9,338(1), b=10,298(1), c=14,943(1) Å. Общий структурный мотив, как и координаты атомов, в обеих структурах близки. Структура $K_2B_{12}H_{10}F_2$·H_2O состоит из бесконечных зигзагообразных цепей, составленных чередованием звеньев – F-K-O-K-F, вытянутых вдоль плоскости xOy, а анион $B_{12}H_{10}F_2^{2-}$ через двух атомов фтора связывает последние в двухмерные гофрированные поверхности. Особенностью строения аниона $B_{12}H_{10}F_2^{2-}$ являются мета-рас-

положение атомов фтора и тот факт, что все четыре самые короткие B-B связи (интервал B-B связей в борном остове 1,765(4)-1,785(4) Å находятся между двумя атомами бора, имеющими связи B-F.

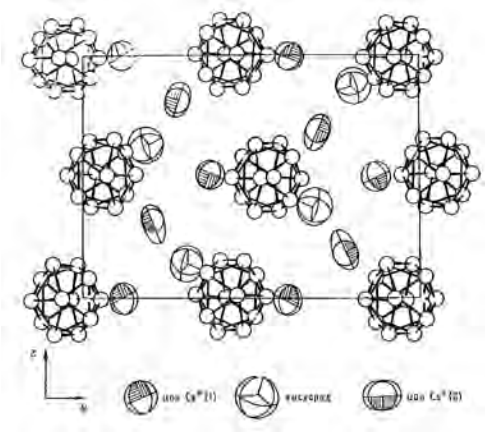


Рис. 4.2.42. Проекция кристаллической структуры $Cs_2B_{12}F_{12}$ * H_2O на плоскость yz

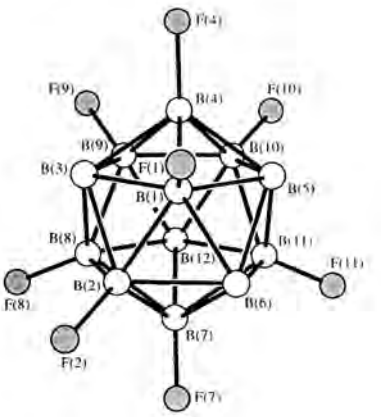


Рис. 4.2.43. Строение аниона $B_{12}H_4F_8^{2-}$ в кристалле $Cs_2B_{12}H_4F_8$ * $2H_2O$.

Кристаллы $Cs_2B_{12}H_4F_8$ принадлежат к орторомбической сингонии, пр. гр. P2,2,2,; a=9,331(2) b=10,365(2), c=15,122(3) Å; V=1462,5(5) $Å^3$, Z=4. Особенностью строения аниона $B_{12}H_4F_8^{2-}$ является наличие только одного изомера-1,2,4,6-11 (рис. 4.2.43). ^{11}ВЯМР спектр этого изомера содержит синглет с хим. сдвигом-9,5 м.д. (B-F) и дублет с хим. сдвигом-35,3 м.д. (B-H). Спектр ^{19}F представляет собой два дублета с соотношениями интегральных интенсивностей 2:6.

Монокристаллы, полученные из смеси калийных солей, содержат $0{,}4K_2B_{12}H_4F_8 \cdot 0{,}6K_2B_{12}H_3F_9 \cdot 2H_2O$, также принадлежат к орторомбической сингонии: пр.гр. P_{nma} Z=4, a=9,122(5), b=13,890(5), c=11,26(1) Å, V=1427(2) Å.

Полностью замещённый $B_{12}F_{12}^{2-}$ синтезирован в [122] по реакции:

$$Cs_2B_{12}H_{12} + 12HF \xrightarrow[550^0C]{HF} Cs_2B_{12}F_{12} + H_2$$

Выход перфторированного соединения 38%. С более лучшим выходом (около 72%) $K_2B_{12}F_{12}$ синтезирован в [93, 100, 104, 133] через промежуточные фторпроизводные, но в более мягких условиях

$$K_2B_{12}H_{12} + 4\text{-}5HF \xrightarrow[70^0C]{HF} K_2B_{12}H_{6\text{-}7}F_{4\text{-}5} + 4\text{-}5H_2$$

$$K_2B_{12}H_{6\text{-}7}F_{4\text{-}5} + 7\text{-}8F_2 \xrightarrow[25^0C]{HF} K_2B_{12}F_{12} + 7\text{-}8H_2$$

В [134] этот метод был модифицирован: фторирование проводили в водном растворе HF, муравьиной и уксусной кислотами, однако полное фторзамещение достигнуто с HF. И, наконец, в [129] предложен синтез $K_2B_{12}F_{12}$ (с 92% выходом) фторированием $K_2B_{12}H_8F_4$ и $K_2B_{12}H_7F_5$ синтезированных по

реакции $K_2B_{12}H_{12}$ с HF в растворе CH_3CN. Перфорированный додекаборат цезия не содержал растворителя. Фторирование на второй стадии проводили в токе 20/80 смеси F_2/N_2 при 0^0C и при атмосферном давлении. Через 52 часа степень фторирования достигала 94%. Особенностью этого процесса является практическое отсутствие побочных продуктов и чистота перфторированного додекабората. Возможные примеси KF, KHF_2 и KBF_4 практически не растворимы в ацетонитриле, в котором $K_2B_{12}F_{12}$ растворим. Таким образом, реакция может быть представлена схемой:

$$K_2B_{12}H_{12} + 14F_2 \xrightarrow[0^0\text{C, 6ч}]{\overset{CH_3CN}{2,4H_2O\quad KF}} \xrightarrow[0^0\text{C, 7,5ч}]{\overset{CH_3CN}{KF}} K_2B_{12}F_{12} \qquad \text{выход (99,5\%)}$$

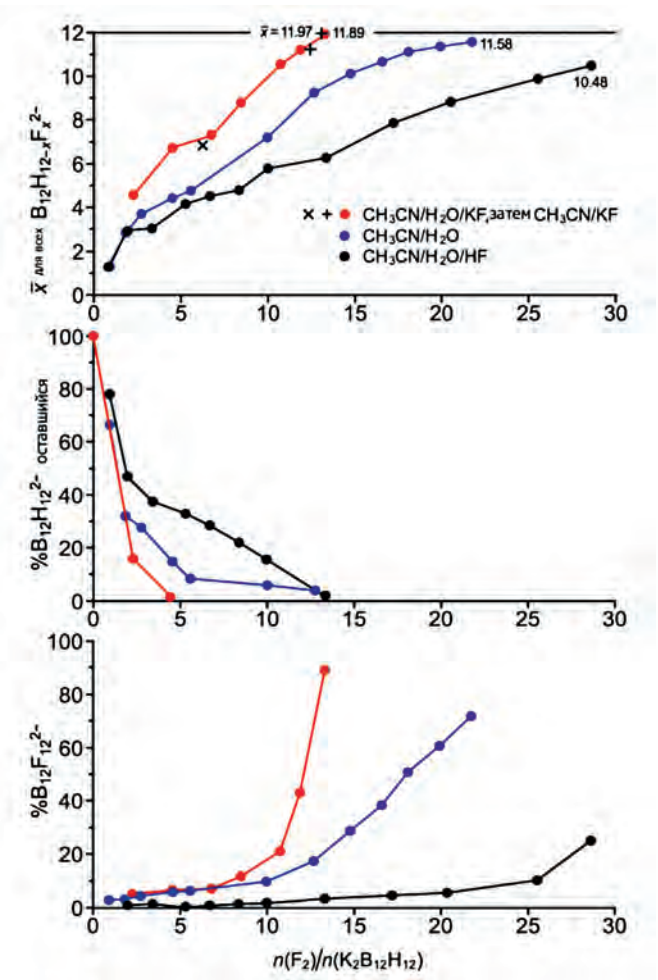


Рис. 4.2.44. Графики зависимости средних значений x для всех анионов состава $B_{12}H_{12-x}F_x^{2-}$, % оставшегося $B_{12}H_{12}^{2-}$ и % образования $B_{12}F_{12}^{2-}$ в зависимости от количества эквивалентов F_2, пропускаемого через раствор $K_2B_{12}H_{12}$.

Во всех случаях процесс фторирования всегда включает электрофильную атаку аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ [65], причём электрофил, вероятно, образует комплекс кислота Льюиса – основание с B_3-гранями икосаэдра $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$. Установлено, что HF (и вообще протонные кислоты) ингибирует фторирование $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$ элементарным фтором, что связано с особыми свойствами растворимого в CH_3N фтористого водорода. Внешней синтетической особенностью этого процесса фторирования является его масс-спектральный контроль процессов замещения.

В [129] представлен ещё ряд вариантов прямого фторирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ фтором:

$$K_2B_{12}H_{12} + 22F_2 \xrightarrow[0^0C,\ 12ч]{CH_3CN,\ 1\%H_2O} 72\%K_2B_{12}F_{12} + 28\%\ K_2B_{12}H_{2-n}F_n$$

С увеличением количества воды выход $K_2B_{12}H_{12}$ значительно уменьшается:

$$K_2B_{12}H_{12} + 29F_2 \xrightarrow[0^0C,\ 9{,}5ч]{2\%HF,\ 2\%H_2O} 25\%K_2B_{12}F_{12} + 75\%\ K_2B_{12}H_{2-n}F_n$$

В процесс фторирования 20/80 F_2/N_2 в ацетонитриле и муравьиной кислоте образуются различные фторзамещённые: $B_{12}HF_{11}^{2-}$, $B_{12}H_3F_9^{2-}$, $B_{12}H_2F_{10}^{2-}$, $B_{12}H_4F_8^{2-}$, в различных соотношениях в зависимости от условий эксперимента (рис. 4.2.44).

Колебательные спектры фторзамещённых додекаборатов, динамика распределения электронной плотности в $B_{12}H_{12}^{2-}$ в процессах фторирования представлены на рис. 4.2.45 и в табл. 20 [122б 124].

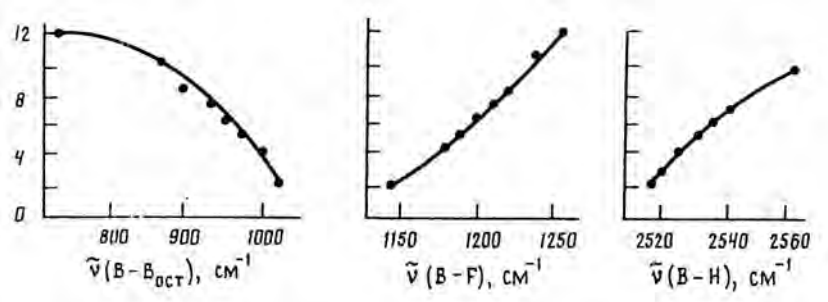


Рис. 4.2.45. Зависимость смещения полос поглощения в ИК спектрах $K_2[B_{12}H_{12-x}F_x]$ от степени замещения x.

Таблица 20. Смещение полосы ν (BB) в ИК- спектрах фторзамещённых *клозо*-додекаборатов.

Соединение	ν (BB), см$^{-1}$	ν (BB), см$^{-1}$	$\overline{R}_c$(BB), Å
	эксперимент	Расчет	
$K_2B_{12}H_{12}$	1080	1080	1,775
$K_2B_{12}H_{10}F_2 \cdot H_2O$	1035	1048	1,776
$K_2B_{12}H_8F_4 \cdot H_2O$	1010	1012	1,777
$K_2B_{12}H_7F_5 \cdot 2H_2O$	980, 1005	992	1,778
$K_2B_{12}H_6F_6 \cdot H_2O$	940, 990	969	1,778
$K_2B_{12}H_5F_7 \cdot 2H_2O$	935, 960	943	1,779
$K_2B_{12}H_2F_{10} \cdot 2H_2O$	930	841	1,982
$K_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$	730	730	1,785

В данной работе для аниона $B_{12}H_2F_{10}^{2-}$ нами найдено $\overline{R}_c$(BB)=1,8749 Å в рамках приближения MNDO. Это значение превышает экспериментальное на ~0,1 Å, т. е. на 5,6%.

При замещении водорода в $B_{12}H_{12}^{2-}$ на более электроотрицательный фтор изменяется баланс между электронной плотностью в борном остове B_{12} и атомами фтора. Более электроотрицательные атомы фтора оттягивают электронную плотность с кластера B_{12} сильнее, чем атомы водорода. В результате формальная кратность связи B-B уменьшается, а расстояние R_e(BB) увеличивается. Это видно из смещения полос в ИК- спектрах $B_{12}H_{12-x}F_x^{2-}$ от степени замещения x. Частота ν(BB) понижается с ростом x. Это длинноволновое смещение полосы ν(BB) составляет 350 $см^{-1}$ и сопровождается усилением связи B-F. Расчётные данные изменения межъядерных расстояний при последовательном замещении атомов водорода в $B_{12}H_{12}^{2-}$ на атомы фтора в [122б 124] вычислены по формуле:

$$\nu(BB) = \nu_0(BB) - bln(\frac{m/2}{(\frac{m}{2}) - x}),$$ где b=217,5; m-число связей в полиэдре B_{12}.

Значительное отклонение от экспериментальных данных наблюдается только для $K_2B_{12}H_2F_{10}\bullet 2H_2O$. В остальных наблюдается корреляция.

Хлор-, бром- и иодпроизводные додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ известны для всего ряда как по типу галогена, так и в рядах $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ с n=1-12, хотя степень изученности этих полиэдрических производных различна. В качестве галогенирующих реагентов использовали свободные галогены, галогеноводороды, межгалоидные соединения, галогениды металлов и неметаллов, галоидные производные органических соединений и в качестве сред – различные растворители, без растворителей, расплавы, инертные среды, вакуум и др.

В одной из первых работ по изучению реакционной способности $B_{12}H_{12}^{2-}$ исследовались процессы галоидирования аниона свободными галогенами и выделен целый ряд галогензамещённых вплоть до $B_{12}X_{12}^{2-}$ с X=Cl, B, I, а так же смешанные галогенпроизводные типа $B_{12}H_3Br_6Cl_3^{2-}$, $B_{12}Br_8F_4^{2-}$, $B_{12}H_8F_3I^{2-}$ [65]. Изучены также кислотные свойства $(H_3O)_2B_{12}X_{12}$ (X=Cl, Br) и установлено, что они немного более сильные кислоты, чем H_2SO_4 и имеют те же значения H_0, что и $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ [142, 151], и также монокарбоновая кислота $H[CHB_{11}X_{11}]$ (X=Cl, Br) [152-153]. Указателем их высокой кислотности, сравнимой с кислотностью $H[CHB_{11}X_{11}]$ является положение υ(NH) частот в шкале основности для триоктиламмониевых солей в CCl_4-растворах (табл. 21) [153, 154].

Таблица 21. Таблица частоты υ(NH) в катионе $[(C_8H_{17})_3NH]^+$ с анионами CB_{11} и B_{12}^-, кластеров и $[HSO_4]_2^{2-}$.

Анион	υ(NH) в CCl_4	υ(NH) в твердой соли
$CHB_{11}Cl_{11}^-$	3163	3180
$B_{12}Cl_{12}^{2-}$	3165	3167
$CHB_{11}Br_{11}^-$	3140	3150
$B_{12}Br_{12}^{2-}$	не растворяется	3140
$[HSO_4]_2^{2-}$	3021, 2660	3080

Чем выше частота υ(NH), тем ниже основность аниона. Как видно из таблицы, полиэдрические кислоты более сильные, чем H_2SO_4. Важной особенностью этих кислот является способность протонировать бензол с образованием катиона $(C_6H_7)^+$:$(C_6H_7)_2B_{12}X_{12}$ [151].

Как уже отмечалось ранее, между процессами галогенирования и свойствами галогензамещённых $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ с n=1-12 и X=Cl, Br, I^- много общего и они существенно отличаются от фторирования и фторпроизводных. Вместе с тем скорость галогенирования уменьшается в ряду Cl>Br>I и при переходе от n=1 до n=12 в ряду $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$. Процесс галогенирования во всех случаях протекает ступенчато и региоселективно, хотя и менее отчётливо, чем в случае фторирования. Направление реакций замещения с образованием индивидуальных изомеров является одним из основных экспериментальных базисов для доказательства пространственной ароматической природы анионов $B_nH_n^{2-}$. Атомы хлора, брома и иода в реакциях замещения водорода в $B_nH_n^{2-}$ являются, как и атомы фтора мета-ориентантами, причём это свойство постепенно становится менее выраженным от Cl к I, и, следовательно, по мере уменьшения влияния заместителя на электронную систему борного остова. Скорость галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ особенно велика на первых стадиях замещения, поэтому для синтеза монозамещённых $B_{12}H_{11}X^{2-}$ использовались относительно слабые галогенирующие реагенты. Так, для синтеза $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ в [135] использовали реакцию $B_{12}H_{12}^{2-}$ с дигалогенметанами CH_2X_2 (X=Cl, Br, I) в присутствии трифторуксусной кислоты:

$$B_{12}H_{12}^{2-} + CH_2X_2 + CF_3COOH \rightarrow B_{12}H_{11}X^{2-} + CF_3COOCH_2X + H_2$$

Галогенирование дигалогенметаном протекает по нуклеофильному механизму замещения.

Галогенирование $B_{12}H_{12}^{2-}$хлором, бромом, ICl и N-иодосукцинимидом рассматривается авторами [65] как электрофильное; бромирование смесью $Br_2 + Cl_2$ – как радикальная реакция по аналогии с углеводородами [120]

$$Cl^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + HCl;\ R^{\cdot} + Br - Cl \rightarrow RBr + Cl^{\cdot}$$

Важным преимуществом этого метода является лёгкость регулирования степени замещения за счёт капельного количества трифторуксусной кислоты. В случае хлорирования устраняется выброс газообразного хлора. Галогенирование всегда сопровождается образованием ди- и тризамещённых частиц, и выход монозамещённого составляет при хлорировании 70%, при бромированиии – 80% и при иодировании только 40%, что объясняется тем, что дииодометан – более слабый нуклеофил. Разделение проводилось хроматографическим путём. Определены структуры монокристаллов трёх солей с анионами $B_{12}H_{11}X^{2-}$ (x=Cl-I) и катионов дипиридинметана $[(C_5H_5N)_2CH]^{2+}$: $[(C_5H_5N)_2CH][B_{12}H_{11}X]$ с X=Cl, Br, I [135]. Основные кристаллографические данные приведены в таблице 22.

Таблица 22. Кристаллографические данные моногалогензамещённых додекаборатов [135]

Соединение	$[(C_5H_5N)_2CH][B_{12}H_{11}Cl]\cdot 2(CH_3)_2SO$	$[(C_5H_5N)_2CH][B_{12}H_{11}Br]$	$[(C_5H_5N)_2CH][B_{12}H_{11}I]$
Сингония	орторомбическая	моноклинная	моноклинная
Пр.гр.	P_{nma}	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Параметры	a=17,351(6)	a=7,339(2)	a=7,4436(8)
решётки, Å	b=16,034(5)	b=15,275(3)	b=15,3510(8)
	c=9,659(2)	c=16,761(4)	c=16,9213(12)
Z	4	4	4
V, A^3	2687,2	1865,8(7)	1917,8(3)

Введение заместителей вызывает небольшое сжатие остова B_{12} во всех трёх случаях, а также увеличение связей бор-галоген. На рис. 4.2.46 представлена элементарная ячейка $[(C_5H_5N)_2CH][B_{12}H_{11}Br]$.

Структура построена из колонок замещённых бромокластеров и угловых дикатионов $[(C_5H_5N)_2CH_2]^{2+}$, ориентированных вдоль самой короткой оси, которые собраны в чередующие слои. Межатомные расстояния B-B в икосаэдрах $B_{12}H_{11}X^{2-}$ (X=Cl-I) находятся в интервале 1,76-1,78; B-Cl 1,845; B-Br 2,022 и B-I 2,226 Å. Монохлорзамещённый $B_{12}H_{11}Cl^{2-}$ был синтезирован ранее в [65] взаимодействием хлористого водорода с кислотой $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ при температуре 85^0 C, а также хлорированием $B_{12}H_{12}^{2-}$ в водном растворе с $HAuCl_4$. ^{11}B и ^{11}B{H} ЯМР-спектры монозамещённых додекаборатов [136] показывают зависимость химического сдвига от природы галогена: для $B_{12}H_{11}Cl^{2-}$ δ=-2,5 м.д.; $B_{12}H_{11}Br^{2-}$ δ=-7,6м.д. и $B_{12}H_{11}I^{2-}$ δ=-21,5 м.д. На рис. 4.2.47 и в табл. 23 приведены ^{11}B{^{1}H} ЯМР- спектры $B_{12}H_{12}^{2-}$ (a), 1-$ClB_{12}H_{11}^{2-}$ (b), 1-$BrB_{12}H_{11}^{2-}$ (c) 1-$IB_{12}H_{11}^{2-}$ (d), а в таблице 23 ^{11}B ЯМР- данные по этим анионам [136].

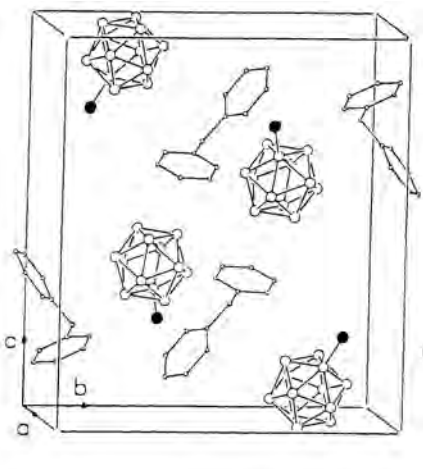


Рис. 4.2.46. Элементарная ячейка $[(C_5H_5N)_2CH_2][B_{12}H_{11}Br]$.

Таблица 23. ^{11}B ЯМР-сигналы, химические сдвиги, δ, КССВ, J, соотношение интенсивностей и соотношение.

Анион	Форма* Сигнала	δ м.д.	J(^{11}B^{1}H) Гц	Отношение интенсивностей	Соотношение к атомам B
$B_{12}H_{12}^{2-}$	d	-14,9	125	-	1B(1-12)
1-$ClB_{12}H_{11}^{2-}$	s	-2,5	-	1	B(1)
	tr	-14,2	135	5	B(2-6)
		-15,9	134	5	B(7-11) B(12)
	d	-19,5	134	1	B(1)
1-$BrB_{12}H_{11}^{2-}$	s	-7,6	-	1	B(2-6)
	tr	-13,7	122	5	B(7-11)
		-15,1	120	5	B(12)
	d	-18.2	115	1	B(2-6)
1-$IB_{12}H_{11}^{2-}$	tr	-13,3	123	5	B(7-11)
		-14,7	124	5	B(12)
	d	-16,5	152	1	B(1)
	s	-21,5	-	1	

*s – синглет, d – дублет, tr – псевдотриплет, m – только частично разрешённый сигнал.

Сигналы для X=Cl, Br смещаются в слабое поле, а для X=I – в сильное поле по сравнению с $B_{12}H_{12}^{2-}$, что объясняется влиянием анизотропии и парамагнитного терма.

Как указано ранее, монозамещённый продукт $B_{12}H_{11}Cl^{2-}$ образуется при взаимодействии кислоты $(H_3O)_2B_{12}Cl_{12}$•xH_2O с безводным HCl при 85^0C [65], либо реакцией $[(C_4H_9)_4N]B_{12}H_{12}$ с CH_2Cl_2 в присутствии CF_3COOH

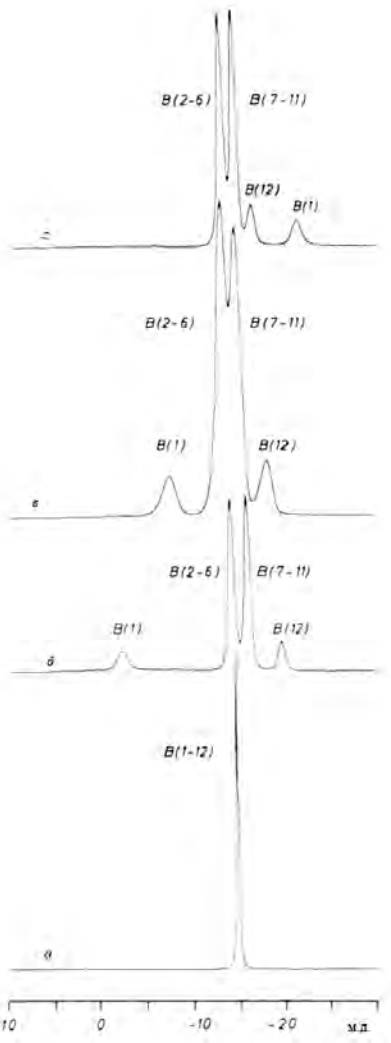


Рис. 4.2.47. ^{11}B-{^1H}-ЯМР спектры $B_{12}H_{12}^{2-}$ *(а),* $1\text{-}ClB_{12}H_{11}^{2-}$ *(б),* $1\text{-}BrB_{12}H_{11}^{2-}$ *(в)* и $1\text{-}IB_{12}H_{11}^{2-}$ *(г)*

[135], или, наконец, взаимодействием $Na_2B_{12}H_{12}$ с $HAuCl_4$ в водном растворе [65].

При хлорировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ хлором в водном растворе образуется смесь хлорзамещённых $B_{12}H_{12-n}Cl_n^{2-}$ с n=1-3 [135, 137, 138], однако основным продуктом является хлозамещённый с n=2. Причём для двузамещённого аниона образуются 1,2- и 1,7-изомеры, и для трехзамещённого 1,2,3- и 1,7,9- изомеры [136-139]. Разделение этой смеси проводилось хроматографическим методом [139]. При реакции хлора с водным раствором додекаборатной кислоты при температуре 0^0C додекаборатный анион хлорируется до $[B_{12}H_6Cl_6]^{2-}$ [65]. Хлор-, бром- и иод- замещённые с n=1, 2 и 3 были выделены в [24]: $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ с X=Cl, Br, I и 1,2- $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ с X=Cl, Br и 1,2,3-$B_{12}H_9Cl_3^{2-}$. Монозамещённый $B_{12}H_{11}I^{2-}$ синтезирован также взаимодействием $B_{12}H_{12}^{2-}$ с одним эквивалентом иода в воднометанольном растворе при 0^0C [65]. При применении двух эквивалентов иода синтезирован 1,7- $B_{12}H_{10}I_2^{2-}$ и, наконец, полностью замещённый $B_{12}I_{12}^{2-}$ синтезирован иодированием $B_{12}H_{12}^{2-}$ монохлоридом иода ICl в 1,1,2,2-тетрахлорэтане при кипячении [140]. При хлорировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ среди дизамещённых $B_{12}H_{10}Cl_2^{2-}$ преобладает 1,7-изомер (рис. 4.2.48), но наряду с ним образуется и 1,2 изомер (рис. 4.2.49).

При дальнейшем замещении образуются 1,7,9- и 1,2,3-$B_{12}H_9Cl_3^{2-}$. На рис. 4.2.50 представлены ^{11}B-(а) $^{11}B\{H\}$ЯМР (б) спектры $B_{12}H_{12-n}Cl_n^{2-}$ с n=1, 2, 3. Замещение хлором в $B_{12}H_{12}^{2-}$ протекает в позиции B(1)-B(2)-B(3). Детальное изучение проблемы изомерии галогензамещённых $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ приведено в [136-150].

Эти же авторы предложили ряд синтетических методов галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$$B_{12}H_{12}^{2-} \xrightarrow[n=1\text{-}3]{BCl_3/H_2} B_{12}H_{12-n}Cl_n^{2-} \qquad [149]$$

$$B_{12}H_{12}^{2-} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{AlCl_3/CCl_4} B_{12}H_{12-n}Cl_n^{2-} \quad n=1\text{-}5 \qquad [148]$$

$$B_{12}H_{12}^{2-} + 2nX_2 \rightarrow B_{12}H_{12-n}X_n^{2-} + nH_2X \qquad [147]$$

X=Cl, n=1-6; X=Br, n=1-4; X=I, n=1-3

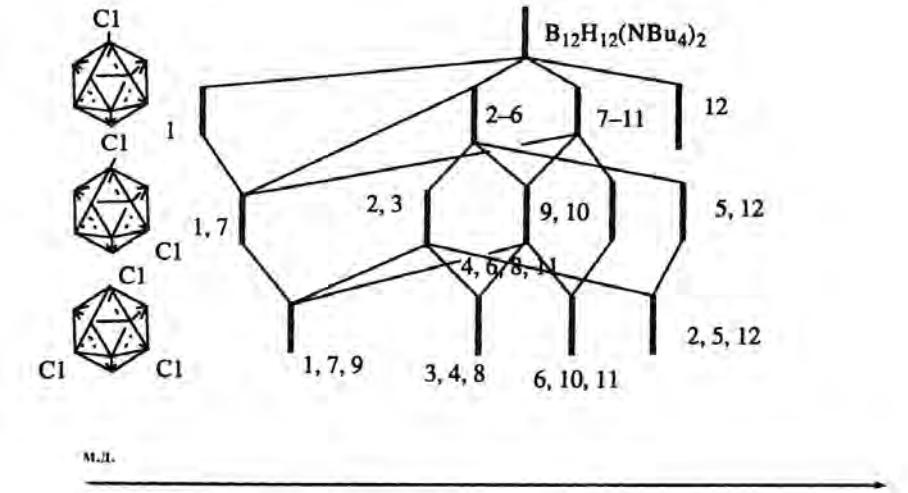


Рис. 4.2.48. Диаграмма химических сдвигов в спектрах ^{11}B-ЯМР анионов $B_{12}H_{12-n}Cl_n^{2}$ (n = 2,3).

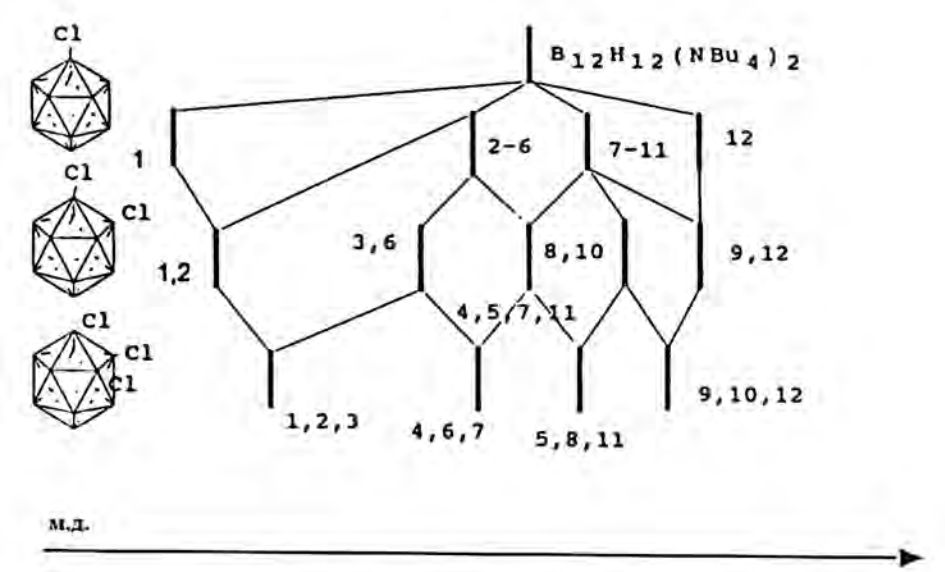


Рис. 4.2.49. Химические сдвиги в спектрах ^{11}B-ЯМР анионов $B_{12}H_{12}Cl_n^{2-}$

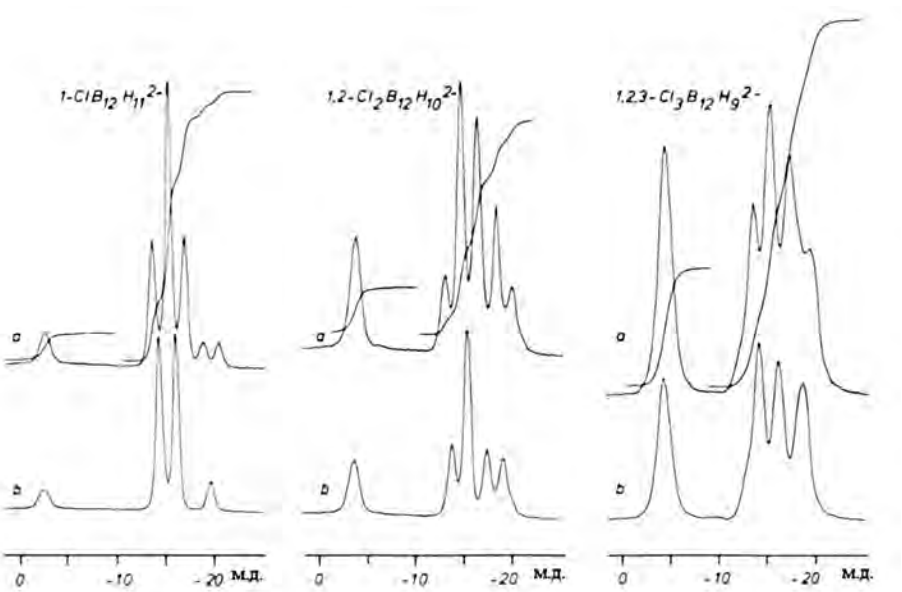


Рис. 4.2.50. ^{11}B- (a) и ^{11}B-{^1H}-спектры (b) анионов $B_{12}H_{12-n}Cl_n^{2-}$, n = 1, 2, 3

Для дигалогензамещённых выделены 1,7- и 1,2- изомеры, для тризамещённых – 1,7,9- и 1,2,3- изомеры и шестизамещённый анион выделен в форме 1,2,5,7,9,12- $B_{12}H_6Cl_6^{2}$.

Монозамещённый анион $B_{12}H_{11}Br^{2-}$ синтезирован при действии дибромметана CH_2Br_2 на $B_{12}H_{12}^{2-}$ в присутствии CF_3COOH [135].

При бромировании аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ бромом в смеси H_2O-CCl_4 образуется смесь одно- и двухзамещённых бромдодекаборатов $B_{12}H_{11}Br^-$, 1,7- и 1,2-$B_{12}H_{10}Br_2^{2-}$ [136, 139]. При бромировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ в воднометанольном растворе при -10^{0}C выделена смесь тетра-и пентабромзамещённых $B_{12}H_8Br_4^{2-}$ и $B_{12}H_7Br_5^{2-}$ [141], а при повышении температуры до 5^{0}C - $B_{12}H_6Br_6^{2-}$ [65]. Бромирование водного раствора кислоты $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ при 80-90^{0}C образуется $B_{12}H_{12}Br_{10}^{2-}$ [65]. Процесс иодирования иона $B_{12}H_{12}^{2-}$ довольно подробно изучен в [65]. Как показали кинетические исследования, при иодировании иодом $B_{12}H_{12}^{2-}$ первые три стадии даже при -40^{0}C трудно различить и скорость иодирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ при 25^{0}C в 70 раз выше, чем скорость иодирования $B_{12}H_{11}I^{2-}$. Поэтому получить монозамещённый анион $B_{12}H_{11}I^{2-}$ можно простым иодированием с одним эквивалентом иода в водно-метанольном растворе. При образовании дииоддодекаборатов преимущественно образуется 1,7-изомер. В [141] представлены результаты ЯМР и ИК изучения замещённых анионов $B_{12}H_{12-n}X_n^{2-}$ с X=Cl (n=1-3, X=Br (n=1, 2) и X=I (n=1) (рис. 4.2.49, 4.2.50). Изомеры замещённых галогендодекаборатов были разделены методом хроматографии после процессов галогенирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ свободными галогенами в водном растворе:

$$B_{12}H_{12}^{2-} + nX_2 \rightarrow B_{12}H_{12-n}X_n^{2-} + nHX \qquad X=Cl\text{-}I$$

Таким образом, при хлорировании получены хлорзамещённые с n=1,2,3, однако основным продуктом является анион с n=2.

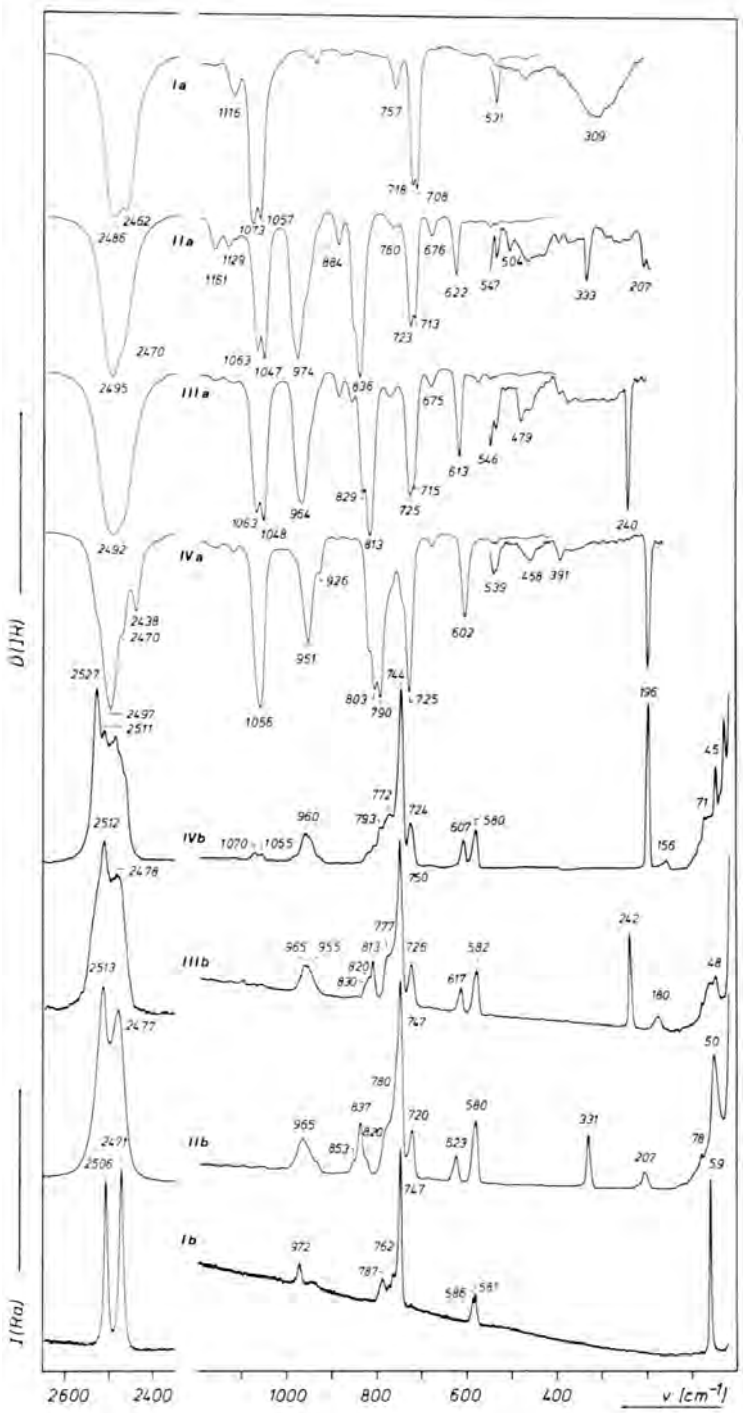


Рис. 4.2.51. ИК *(a)* и КР *(b)* спектры цезиевых солей анионов $B_{12}H_{12}$(I), 1-$ClB_{12}H_{11}^{2-}$ (II), 1-$BrB_{12}H_{12}$ (III) и 1-$IB_{12}H_{12}^{2-}$ (IV)

При бромировании – из двух замещённых основным бромопроизводным является монозамещённый $B_{12}H_{11}Br^{2-}$, и, наконец, при иодировании образуется только $B_{12}H_{11}I^{2-}$. Следует отметить, что выделение монозамещённых $B_{12}H_{11}X^{2-}$ (X=Cl-I) протекает значительно легче, чем выделение $B_{12}H_{11}F^{2-}$. В ИК- и Раман-спектрах 1-$B_{12}H_{11}X^{2-}$ имеются две характеристические полосы поглощения в области 175-380 $см^{-1}$, смещающиеся к более низким частотам в серии Cl, Br, I и отнесённые к (B_{12})-X продольным и к (B_{12})-X изгибающим типам, соответственно. На рис. 4.2.51 представлены ИК- и Раман- (в спектре $B_{12}H_{12}^{2-}$) 1- $B_{12}H_{11}Cl^{2-}$ (II), 1- $B_{12}H_{11}Br^{2-}$ (III) и 1- $B_{12}H_{11}I^{2-}$ (IV) [135]. Известно шесть методов синтеза полностью галогензамещённых додекаборатов $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=Cl, Br, I). Впервые анион $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ был синтезирован в 1964 году хлорированием $B_{12}H_{12}^{2-}$ хлором в автоклаве [65]. В 2009 году метод был улучшен без высокого давления, а пропусканием хлора через водный раствор $Na_2B_{12}H_{12}$ при 100^0C в течение 40 часов [140, 145, 155]. Этот метод был расширен на синтез $B_{12}Br_{12}^{2-}$ бромированием бромом $B_{12}H_{12}^{2-}$ [140, 145], но не жидким, а газообразным (смесью Br_2+N_2). В [140] предложен новый метод синтеза аниона $B_{12}I_{12}^{2-}$ иодированием $B_{12}H_{12}^{2-}$ хлористым иодом в н-нолиловым спирте, а в [145] синтез $B_{12}I_{12}^{2-}$ был осуществлён иодированием $B_{12}H_{12}^{2-}$ иодом. Процесс хлорирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ требует большого избытка хлора. В противном случае образуются не полностью замещённые продукты: $B_{12}HCl_{11}^{2-}$, $B_{12}HCl_{10}^{2-}$.

Из $Na_2B_{12}Cl_{12}$ ионнообменным путём был синтезирован весь ряд хлорододекаборатов щелочных металлов [155,256] с M=Li-Cs, а также с $[(C_2H_5)_3NH]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$, $[PPN]^+$ (бис(трифенилфосфин)иминеум), NO^+, CPh_3^+ (трифенилметан). Исходное хлорпроизводное $Na_2B_{12}Cl_{12}$ было синтезировано хлорированием $Na_2B_{12}H_{12}$ хлором в водном растворе при 100^0C. В свою очередь, $Na_2B_{12}H_{12}$ был получен реакцией $NaBH_4$ с иодом в диглиме при 100^0C. В качестве катионов в [155] были использованы $[C(C_6H_5)_3]^+$, NO^+, PPN^+и т.п. Процесс хлорирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ проводили также с SO_2Cl_2 по реакции [156]:

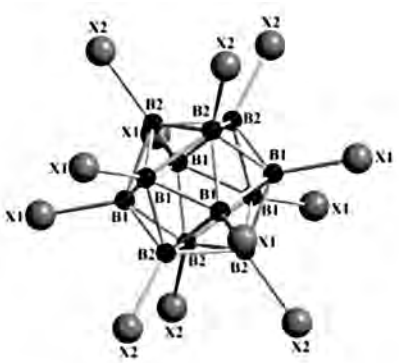
$$Cs_2B_{12}H_{12}^{2-} \xrightarrow[t_{кип}./8\text{-}24\ ч]{SO_2Cl_2/CH_3CN} Cs_2B_{12}Cl_{12}$$

По сравнению с газообразным Cl_2 SO_2Cl_2 недорог, менее токсичен в обращении и более удобен для применения в различных реакция. Известен и ряд других методов синтеза аниона $B_{12}Cl_{12}^{2-}$: хлорирование хлором аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ при 85^0C в кислых растворах [81, 84] или в воде при 150^0C [65, 140]. В [140] представлены результаты синтеза галогензамещённых $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=-Cl-I) свободными галогенами (для $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ и $B_{12}Br_{12}^{2-}$) и хлористым иодом ICl для синтеза $B_{12}I_{12}^{2-}$. Хлорирование проводилось свободным хлором в водном растворе, бромирование парами брома в токе газа носителя – азота и иодирование – хлорным иодом в высококипящем органическом растворителе (н-ниловый спирт и т. п.). Полнота галоидирования определялась по исчезновению полосы поглощения B-H связи в $B_{12}H_{12}^{2-}$ при $2480см^{-1}$. Галогензамещённые $Cs_2B_{12}X_{12}$ в отличие от $Cs_2B_{12}H_{12}$, конгруэнтно растворимы в воде. При 25^0C растворимость $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ составляет 3,05 масс.%, $Cs_2B_{12}Br_{12}$ – 6,36 масс.% и $Cs_2B_{12}I_{12}$ – 6,22 масс.%. Это сильно отличается от растворимости $Ag_2B_{12}Br_{12}$ – 0,73 масс.% и $Ag_2B_{12}I_{12}$ – $2{,}58\cdot10^{-3}$ масс.%.

В [158] представлены результаты РСА $Cs_2B_{12}X_{12}$ (X=Cl-I), синтезированных непосредственным галогенированием (Cl_2, Br_2, I_2) водного раствора $Cs_2B_{12}H_{12}$, кристаллизующегося в форме дигидратов $Cs_2B_{12}X_{12}\cdot 2H_2O$ и затем дегидратированных до $Cs_2B_{12}X_{12}$·без потери кристалличности, на рис. 4.2.52 и 4.2.53 и в таблице 24 приведены результаты.

Таблица 24. Кристаллографические данные $Cs_2B_{12}X_{12}$ (X=Cl-I) [155]

Соединения / Кристалло-графические данные	$Cs_2B_{12}Cl_{12}$	$Cs_2B_{12}Br_{12}$	$Cs_2B_{12}I_{12}$
Сингония	тригональная	тригональная	тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
Параметры решётки, Å			
a	9,5967(3)	9,9792(3)	10,4705(4)
c	4,5642(2)	4,7664(3)	5,0183(3)
Z	6	6	6
V, см^3/моль	365,37	412,58	478,21
$P_{выч.}$, г/см^3	2,247	3,283	4,011



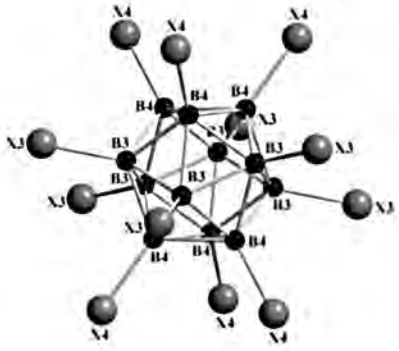


Рис. 4.2.52. (слева) Строение $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ по данным РСА

Рис. 4.2.53. (справа) Окружение $(Cs1)^+$ (сверху) и $(Cs2)^+$ (снизу) в $Cs_2[B_{12}X_{12}]$ (X = Cl – I).

Все эти соединения изоструктурны. Кристаллические структуры состоят из кубической плотнейшей упаковки двух кристаллографически неэквивалентных анионов $B_{12}X_{12}^{2-}$ в решётке. Межатомные расстояния (Å) в $Cs_2B_{12}Cl_{12}$: B-B 1,78-1,79; B-Cl 1,79-1,80; в $Cs_2B_{12}Br_{12}$ B-B 1,76-1,80; B-Br 1,95-1,97; в $Cs_2B_{12}I_{12}$ B-B 1,77-1,82; B-I 2,14-2,17. Терморазложение $Cs_2B_{12}X_{12}\cdot 2H_2O$ и их дегидратация в интервале комнатная температура-1200^{0}C показали, что после удаления молекул воды в интервале 180-320^{0}C соединения стабильны до 800-1000^{0}C, что даже для $Cs_2B_{12}I_{12}$ выше, чем термостабильность $Cs_2B_{12}H_{12}$ [157, 158] (рис. 4.2.54). Термостабильность понижается в ряду $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ – $B_{12}Br_{12}^{2-}$ – $B_{12}I_{12}^{2-}$, хотя не очень сильно (20-30^0). Так, $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ по [65, 144, 139] устойчив до 700^{0}C, и активное разложение происходит при 900^{0}C. По [144, 158] стабильность $Cs_2B_{12}Br_{12}$ и $Cs_2B_{12}I_{12}$ сохраняется до 800^{0}C. Термостабильность $Cs_2B_{12}X_{12}$ (x=Cl-I) превосходит $Cs_2B_{12}H_{12}$ [144, 158, 157]. В таблице 25 приведены термогравиметрические данные $Cs_2B_{12}X_{12}$ (x=Cl-I).

Таблица 25. Термогравиметрические данные

Соединение	1-ый экзоэффект		2-ой экзоэффект	
	t, ^{0}C	изменения массы, %	t, ^{0}C	изменения массы, %
$Cs_2B_{12}Cl_{12}$	640	-1,5	770	-5
$Cs_2B_{12}Br_{12}$	670	-3	760	-10
$Cs_2B_{12}I_{12}$	510	-25	650	-58

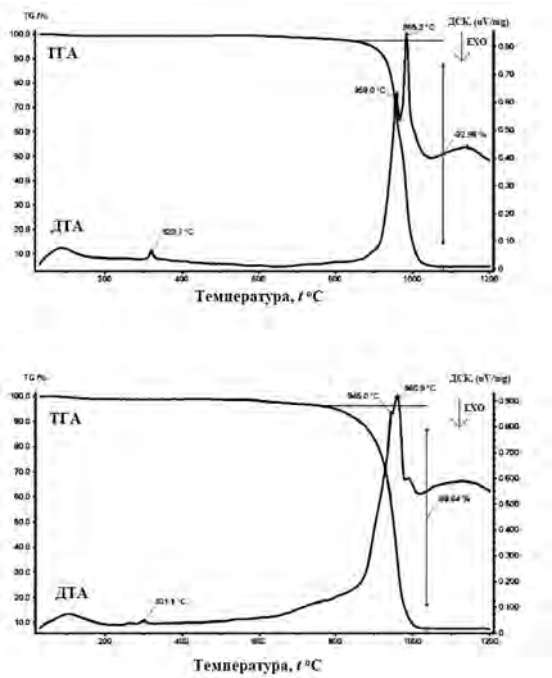


Рис. 4.2.54. ДСК / ТГ-кривые $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$ (сверху) и $Cs_2[B_{12}I_{12}]$ (снизу) в температурном интервале 30 – 1200 °C.

Возможно получение смешанных галогензамещённых при X≠Y=Cl, Br.

Анализ термического поведения в ряду $Cs_2B_{12}H_{12}$ – $Cs_2B_{12}H_{12-n}Cl_n$ – $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ показывает, что замещение первых атомов водорода в $B_{12}H_{12}^{2-}$ на хлор ведёт к значительному понижению термостабильности, что объясняется нарушением высокосимметричной структуры $B_{12}H_{12}^{2-}$, и при переходе к $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ она резко возрастает. Второй экзоэффект обусловлен разрушением борного остова B_{12}.

Кристаллизацией $M_2B_{12}X_{12}$ (M=Li-Cs; X=Cl-I) из жидкого диоксида серы SO_2 были получены комплексы $[Li_2(SO_2)_8]B_{12}Cl_{12}$, $M_2B_{12}X_{12}•8SO_2$ (M=Na-Cs, X=Cl-I) [81, 145, 155, 159-163]. Жидкий SO_2 является важным полярным, но очень слабокоординирующим разносторонним растворителем в неорганической и органической химии [163-165]. Катионы и количество молекул SO_2 могут меняться. Так, в литиевой соли молекулы SO_2 координируются только к литию. Строение $[Li_2(SO_2)_8]B_{12}Cl_{12}$ приведено на рис. 4.2.55 [161].

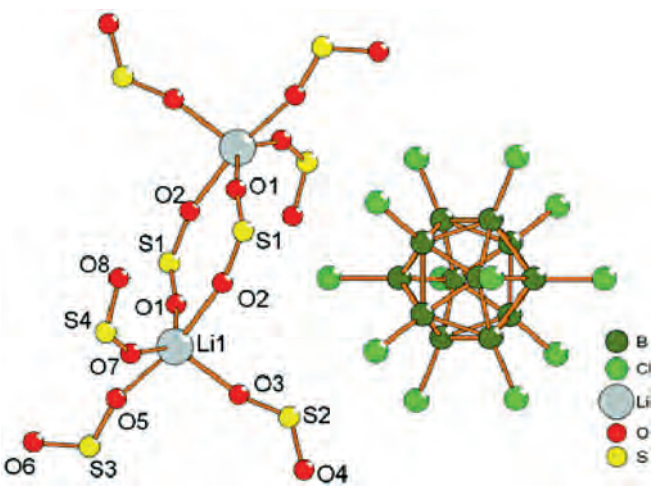


Рис. 4.2.55. Строение катиона и аниона в структуре $[Li_2(SO_2)_8][B_{12}Cl_{12}]$.

Структура состоит из дискретных дикатиона $[Li_2(SO_2)_8]^{2+}$ и дианиона $B_{12}Cl_{12}^{2-}$. На первый взгляд кажется странным, что кристаллическая структура содержит дикатион $[Li_2(SO_2)_8]^{2+}$ вместо обычного $[Li(SO_2)_4]^+$, как можно было ожидать. Однако в пользу этого показывает расчёт $\Delta H_{(r)}$ димеразации $[Li(SO_2)_4]^+$, равный +142 кДж/м и энтальпии диссоциации $[Li_2(SO_2)_8]^{2+}$, равный +489 кДж/м. Сравнение условий образования солей с $[Li(SO_2)_4]^+$ и с $[Li_2(SO_2)_8]^{2+}$ показывают дополнительную стабилизацию кристаллической решётки с дикатионом $[Li_2(SO_2)_8]^{2+}$. Более тяжёлые щелочные металлы имеют структуру трёхмерной сетки, содержащей контакты металл-анион и металл-диоксид серы (рис. 4.2.56 и 4.2.57). При переходе и соответствующим бром-иодзамещённым $B_{12}Br_{12}^{2-}$ и $B_{12}I_{12}^{2-}$ 3-мерные сетки сохраняются (рис. 4.2.58). В табл. 26 приведены кристаллографические параметры $M_2B_{12}Cl_{12}$ и SO_2.

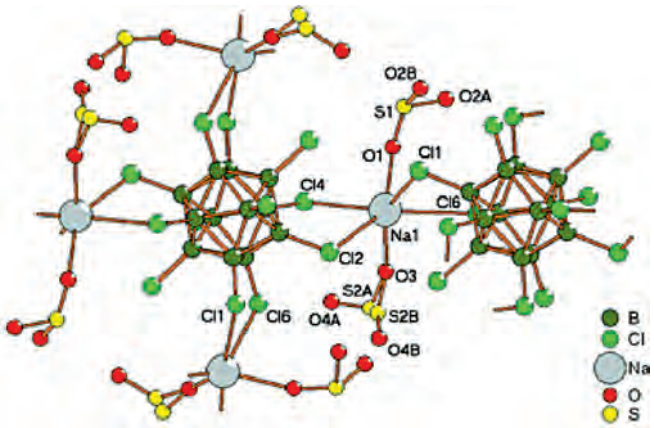


Рис. 4.2.56. Строение $Na_2[B_{12}Cl_{12}]*4SO_2$

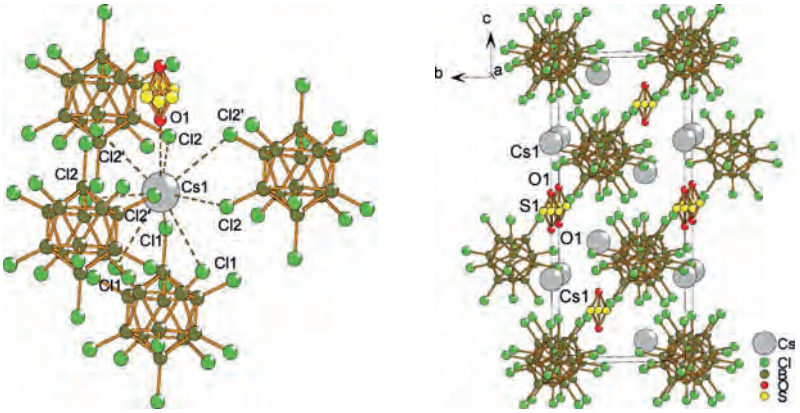


Рис. 4.2.57. $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]*SO_2$. Кристаллическая ячейка (справа) и координационная сфера вокруг Cs^+ (слева).

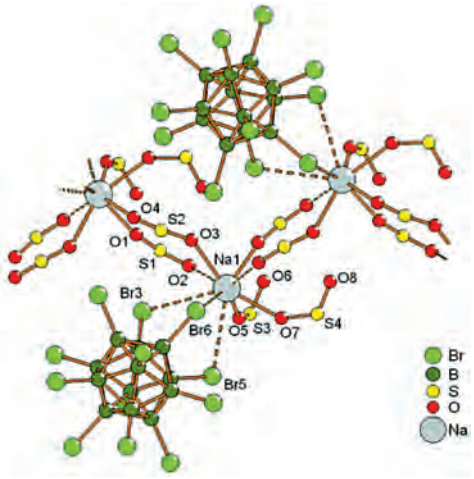


Рис. 4.2.58. Фрагмент кристаллической решётки $Na_2[B_{12}Br_{12}]*8SO_2$

Таблица 26. Кристаллографические параметры $M_2B_{12}Cl_{12}•nSO_2$ (M=Li-Cs) [160, 155]

Параметры	$[Li_2(SO_2)_8]B_{12}Cl_{12}$	$Na_2B_{12}Cl_{12}•4SO_2$	$K_2B_{12}Cl_{12}•8SO_2$	$Rb_2B_{12}Cl_{12}•4SO_2$	$Cs_2B_{12}Cl_{12}•SO_2$
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Тригональная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$Pna2_1$	$R\bar{3}$
a/pm	996,4(2)	999,0(2)	953,70(19)	2150,1(4)	1014,32(14)
b/pm	1028,5(2)	1160,3(2)	2010,4(4)	929,83(19)	1014,32(14)
c/pm	1032,5(2)	1255,0(3)	1024,2(2)	1536,1(3)	2066,8(4)
α/°	116,41(3)	90	90	90	90
β/°	94,82(3)	99,32(3)	100,48(3)	90	90
ɤ/°	101,32(3)	90	90	90	120
Z	1	2	2	4	3
U/nm³	0,914(4)	1,4355(5)	1,9309(7)	3,0711(11)	1,8415(5)

В [155, 160] представлены результаты РСА ряда солей с анионом $B_{12}Cl_{12}^{2-}$: $[(C_6H_5)_3C][B_{12}Cl_{12}]·2C_2H_4Cl_2$ и $[(C_6H_5)_3C][B_{12}Cl_{12}]·2SO_2$, синтезированных по реакциям:

$$Cs_2B_{12}Cl_{12} + 2[(C_6H_5)_3)C]BF_4 \xrightarrow{CH_3CN} [[(C_6H_5)_3)C]B_{12}Cl_{12} + 2CsBF_4$$

$$Li_2B_{12}Cl_{12} + 2[(C_6H_5)_3)C]Cl \xrightarrow{SO_2} [[(C_6H_5)_3)C]B_{12}Cl_{12} + 2LiCl$$

Сольваты образуются при кристаллизации из соответствующих сред (SO_2 или 1,2-$C_2H_4CI_2$.

В таблице 27 приведены кристаллографические параметры.

Таблица 27. Кристаллографические параметры

	$[(C_6H_5)_3C]_2[B_{12}Cl_{12}]·2C_2H_4Cl_2$	$[(C_6H_5)_3C]_2[B_{12}Cl_{12}]·2SO_2$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Простр. группа	$P2_1$	C2/c
a, Å	9,9318(2)	16,25(3)
b, Å	14,9879(4)	16,617(3)
c, Å	17,9243(4)	19,010(4)
α/°	90	90
β/°	91,622(1)	102,60(3)
ɤ/°	90	90
Z	2	4
V, Å	1140(2)	1730(2)

Структура $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ известна по [145, 159] (рис. 51). В структуре $Cs_2B_{12}Cl_{12}·SO_2$ молекула SO_2 внедрена между двумя катионами Cs^+ по оси c и увеличивает расстояние $Cs^+…Cs^+$ от 7,63 Å при отсутствии SO_2 до 9,24 Å в структуре с SO_2. Расстояние Cs…O 3,38 Å находится в хорошим согласии с суммой ионного радиуса Cs^+и ван-дер-Ваалсовым радиусом кислорода (3,45 Å) [166], что указывает, что взаимодействие слабое и соединение может рассматриваться как просто сольват. Катион Cs^+окружён четырьмя анионами $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ и одной SO_2, образуя таким образом координацию 10. На рис. 4.2.59 приведены структуры сольватов $(CPh_3)_2B_{12}Cl_{12}$ $2C_2H_4Cl_2$ и $(CPh_3)_2B_{12}Cl_{12}$ $2SO_2$. Обе структуры близки. Анион $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ образует два слабых контакта с карбеновым центром через атомы хлора в 1 и 12 позиции.

Карбеновый катион имеет планарное строение. Подобная структура, только без сольвата имеется в $(CPh_3)_2B_{12}F_{12}$ с расстоянием C…F 3,087(4) [104]. Расстояния B-B и B-Cl приведены в таблице 28.

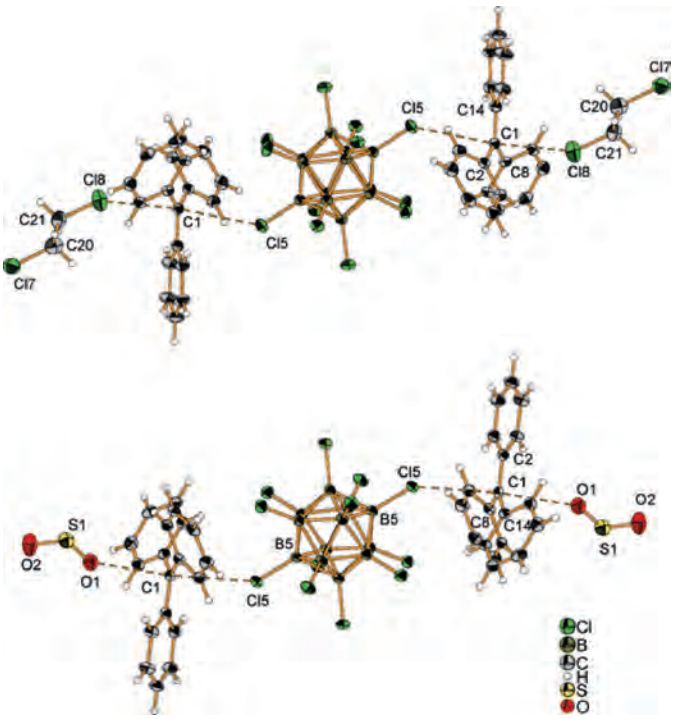


Рис. 4.2.59. Кристаллическая структура $[CPh_3]_2[B_{12}Cl_{12}]*2SO_2$ (сверху) и $[CPh_3]_2[B_{12}Cl_{12}]*2C_2H_4Cl_2$ (снизу).

Таблица 28. Расстояния B-B и B-Cl в додекахлорододекаборатах

Соединение	B-B, Å	B-Cl, Å	Ссылки
α- $Cs_2B_{12}Cl_{12}$	1,789	1,793	[158, 155]
β- $Cs_2B_{12}Cl_{12}$	1,789	1,788	[158, 155]
ɤ- $Cs_2B_{12}Cl_{12}$	1,794	1,776	[158, 155]
$Cs_2B_{12}Cl_{12}·2CH_3CN$	1,787	1,794	[158, 155]
$Ag_2B_{12}Cl_{12}$	1,784	1,786	[158, 155]
$(C_2mim)_2B_{12}Cl_{12}$·			[158, 155]
$Cs_2B_{12}Cl_{12}·SO_2$			[1159, 160]
$(CPh_3)_2B_{12}Cl_{12}·2C_2H_4Cl_2$			[1155, 160]
$(CPh_3)_2B_{12}Cl_{12}·2SO_2$			[155, 160]
$(NO)_2B_{12}Cl_{12}·SO_2$			[155, 160]
$(PPN)_2B_{12}Cl_{12}·CH_2Cl_2$			[155, 160]

Для - $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ известны три полиморфные модификации [157, 158, 174]. В таблице 29 приведены ИК-спектры $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=H, Cl-I) [72, 74, 85, 158]. В отличие от $B_{12}H_{12}^{2-}$ ИК- спектры не содержат полос поглощения в области 2480 $см^{-1}$ (υ_{B-H}), происходит закономерное смещение полос поглощения в области колебаний остова B_{12} (B-B связи) в длинноволновую область в ряду $Cs_2B_{12}H_{12}$ – $Cs_2B_{12}Cl_{12}$ – $Cs_2B_{12}Br_{12}$ – $Cs_2B_{12}I_{12}$, обусловленное ослаблением жёсткости связи в остове B_{12}.

Таблица 29. Частоты валентных колебаний $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=Y, Cl, Br, I), $см^{-1}$ [72, 74, 158]

Соединение	Химические связи и отнесения		
	B-H	B-B	B-X
$Cs_2B_{12}H_{12}$	2480	1080	-
$Cs_2B_{12}Cl_{12}$	-	1040	530; 460
$Cs_2B_{12}Br_{12}$	-	1000	430; 380
$Cs_2B_{12}I_{12}$	-	940	410; 370

В ИК-спектрах этих кластеров имеется только несколько полос поглощения при 533 ($\nu_{B\text{-}Cl}$) и 1028 $см^{-1}$ ($\nu_{B\text{-}Cl}$) (плюс три сигнала в дальнейшей ИК области 160 (δ_{BBCl}), 136 и 129 $см^{-1}$) и в Раман-спектре имеется две интенсивных полосы поглощения при 306 ($\nu_{B\text{-}B}$) и 133 $см^{-1}$. В [72, 74, 158] представлены результаты детального анализа колебательных спектров (ИК- и Раман-) $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=H, D, Cl - I). Сравнение частот колебаний с изменением X в сериях с H, D, Cl, Br, I позволяет сделать следующие заключения относительно механизма колебаний.

Частоты и интенсивность Раман-активных мод υ_1 и υ_2 вида A_g являются валентными колебаниями B-B и B-X связей (υ_{BB} и υ_{BX}). Мода υ_2 с X=H является высокоинтенсивной линией при 745 $см^{-1}$ и при замене H и D смещается слабо к 713 $см^{-1}$. При переходе к галогензамещённым картина становится иной. При переходе от X=H, D к X=Cl частота υ_2 резко уменьшается к 300 $см^{-1}$ и демонстрирует дальнейшую зависимость от массы X: 193,5 $см^{-1}$для Br и 145 $см^{-1}$для I. Интересное поведение наблюдается также для линии υ_1: при X=H это интенсивная линия при 2517 $см^{-1}$ (связь B-H); при переходе к X=D она смещается к 1899 $см^{-1}$, что совпадает с коэффициентом υ_H/υ_D=1,32. Однако при переходе к галогенам их частоты уменьшаются к 1075 $см^{-1}$для Cl и последовательно в соответствии с увеличением массы галогена уменьшение интенсивности линии от очень сильной для X=H и очень слабой для X=Br, а в спектре $B_{12}I_{12}^{2-}$ эти колебания не обнаруживаются. Наблюдаемые изменения в частотах и интенсивностях υ_1 и υ_2 мод можно объяснить, если принять, что υ_1 и υ_2 моды являются, соответственно, «дышащими» колебаниями (в фазе и вне фазы) коаксиальных полиэдров, построенных из B и X атомов, что υ_2 есть колебания типа $\alpha\upsilon_{BB} + \beta\upsilon_{BX}$, тогда как υ_1 есть $\gamma\upsilon_{BB} - \delta\upsilon_{BX}$. При X=H и D коэффициенты α и δ малы, υ_2 включает υ_{BB}, а υ_1 – главным образом υ_{BX}. Однако при переходе к галогензамещённым коэффициентам α и δ возрастают и υ_{BB} и υ_{BX} смешиваются всё больше и больше. Таким образом, увеличение интенсивности υ_2 и уменьшение υ_1 становится понятным.

Высокая термостабильность галогендодекаборатов и ионность связи между M^+ (M^+ – Li^+ – Cs^+) и $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=Cl^- – I^-) позволяет их рассматривать в качестве твёрдых электролитов. Полимерные превращения в этих соединениях происходят при специфических температурах в результате быстрой переориентационной динамики борановых анионов. Обзор структурных температурных переходов в додека- и декаборатах металлов представлен в [140, 144, 168, 146]. Взаимодействие $B_{12}X_{12}^{2-}$ анионов с катионами приводит к дальнейшей стабилизации орбиталей боратных анионов. Сравнение PES-спектров ([*closo*-B_nCl_n] + $Bu_4N)^-$ со спектрами *closo*-$B_nCl_n^{2-}$ показывает, что катион Bu_4N^+ вызывает сдвиг всех полос к более высоким энергиям связи,

но не оказывает существенного влияния на спектральную картину, что позволяет предположить, что структура анионов существенно не изменяется при комплексообразовании с катионами.

Полностью галогензамещённые додекабораты характеризуются не только высокой термостабильностью, но и высокой кинетической инертностью, причём она возрастает в ряду Cl-Br-I. Тем не менее атомы галогенов в анионах $B_{12}X_{12}^{2-}$ способны к реакциям замещения под действием различных видов излучения в присутствии различных нуклеофильных реагентов [141, 175]:

$$B_{12}X_{12}^{2-} + nY^- \xrightarrow[H_2O]{h\upsilon} B_{12}X_{12-n}Y_n^{2-} + nX^-$$

X=Cl, Br; $Y=CN^-$, N_3^-, OCN^-, OH^-, $COOH^-$, CO, SCN^-, $OCNH_2=C(CN)_2^-$ и т. п. Степень замещения определяется условиями проведения реакции, но не превышает n=10.

Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ в ацетонитрильном растворе подвергается электрохимическому окислению с образованием $B_{24}H_{23}^{3-}$ [130], структура которого представляет собой два соединённых икосаэдра:

$$2B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{24}H_{23}^{3-} + H^+ + 2\bar{e}$$

Димер в сравнительно мягких условиях галоидируется с образованием замещённых типа $B_{24}H_{23-n}X_n^{3-}$ (X=I, n=2; X=Br, n=7, 10, 11) и $B_{24}H_{22-n}X_n^{4-}$ (X=Br, n=11, 14, 18; X=Cl, n=18). Раствор Na в жидком аммиаке возвращает $B_{12}H_{12}^{2-}$. Среди соединений с полиэдрическими анионами соединениями $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=Cl-I) значительный интерес представляют кислоты $(H_3O)_2B_{12}X_{12}$ (X=Cl-I) не только с точки зрения их физико-химических свойств, но и как исходных веществ, для получения химических и термически устойчивых неорганических полимерных материалов [146, 168]. Кристаллогидраты $(H_3O)_2B_{12}X_{12}\cdot nH_2O$ (X=Cl, Br; n=2-20) впервые были получены прямым галоидированием водных растворов $Na_2B_{12}H_{12}$ с последующим осаждением в форме $Cs_2B_{12}X_{12}$ и ионно-обменным замещением катиона цезия Cs^+ на гидроксоний $(H_3O)^+$ [65], и установлено, что кислоты $(H_3O)_2B_{12}X_{12}\cdot nH_2O$ являются сильными кислотами в водных растворах. В [65, 140, 142, 143, 151, 169] детально изучены состав и кислотные свойства галогендодекаборатных кислот. Ионообменным путём из растворов $Cs_2B_{12}X_{12}$ (X=Cl-I) выделены $(H_3O)_2B_{12}Cl_{12}\cdot 9H_2O$, $(H_3O)_2B_{12}Br_{12}\cdot 10H_2O$ и $(H_3O)_2B_{12}I_{12}\cdot 12H_2O$, а из $Cs_2B_{12}H_{12}$ – кислотные $(H_3O)_2B_{12}H_{12}\cdot 4H_2O$. Все выделенные кристаллогидраты очень гидроскопичны, причём устойчивость растёт от X=H до X=I, причём последний наоборот быстро выветривается до устойчивой формы $(H_3O)_2B_{12}I_{12}\cdot 6H_2O$, а высушивание остальных кристаллогидратов приводит к устойчивым гидратам $(H_3O)_2B_{12}Cl_{12}\cdot 6H_2O$ и $(H_3O)_2B_{12}Br_{12}\cdot 7H_2O$ [65]. Все они являются сильными двухосновными кислотами. Кислоты сохраняют свои свойства не только в водных растворах, но и при титровании в других растворителях: метаноле, гептаноле, октаноле, ацетоне, метилэтилкетоне. В [151] показано, что $(H_3O)_2B_{12}X_{12}$ (X=Cl, Br) являются более сильными кислотами, чем H_2SO_4, и сравнимы в этом отношении с $H(CHB_{11}X_{11})$ с X=Cl, Br. [152, 153]. Авторы синтезировали также безводные кислоты по реакции:

$Ag_2B_{12}X_{12} + 2(C_6H_5)_3CBr \rightarrow [(C_6H_5)_3C]_2B_{12}X_{12} + 2AgBr$
X=Cl, Br

$[(C_6H_5)_3C]_2B_{12}X_{12} + 2(C_2H_5)_3SiH \rightarrow [(C_2H_5)_3Si]_2B_{12}X_{12} + 2HC(C_6H_5)_3$

$[(C_2H_5)_3Si]_2B_{12}X_{12}$ (тв.) + 2HCl (г.) $\rightarrow H_2B_{12}X_{12}$ (тв.) + $2(C_2H_5)_3SiCl$ (г.)↑

Безводные кислоты в 10^5 сильнее, чем 100% H_2SO_4, и способны протонировать бензол C_6H_6. Кристаллогидраты $(H_3O)_2B_{12}X_{12}\cdot nH_2O$ (X=Cl-I) характеризуются высокой термостойкостью в отношении деструкции борного остова. В таблице 30 приведены результаты масс-спектрометрического изучения их деструкции [143].

Таблица 30. Масс-спектры $(H_3O)_2B_{12}X_{12}\cdot nH_2O$ (X=Cl-I) (n=4-12)

Соединение	t, ^{0}C	Относительная интенсивность ионов, % от суммы			
		B^+	BX^+	BX_2^+	BX_3^+
$(H_3O)_2B_{12}Cl_{12}\cdot 2H_2O$	400	7,0	15,1	61,0	13,6
$(H_3O)_2B_{12}Br_{12}\cdot 3H_2O$	400	5,5	13,0	80,6	0,9
$(H_3O)_2B_{12}I_{12}\cdot 6H_2O$	400	100	>0,5	>0,5	>0,5

Как видно, наиболее интенсивны линии ионов BX_2^+, что указывает на то, что разложение сопровождается процессами поликонденсации. Анион $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ вступает в реакцию метилирования с образованием нейтрального кластера $(CH_3)_2B_{12}Cl_2$ [162]:

$$CH_3F + AsF_5 \xrightarrow[-30^0C]{SO_2(ж)} (CH_3OSO)AsF_6$$

$$(CH_3OSO)AsF_6 + M_2B_{12}Cl_{12} \xrightarrow[-30^0]{SO_2} [CH_3OSO][CH_3B_{12}Cl_{12}] + 2MAsF_6\downarrow$$

$$\downarrow t$$

$$CH_3B_{12}Cl_2 + (CH_3)_2B_{12}Cl_{12}$$

Конечные продукты разделяются фракционной кристаллизацией. РСА показал, что $(CH_3)_2B_{12}Cl_2$ состоит из метильных катионов и аниона $B_{12}Cl_{12}^{2-}$, причём расстояние C-Cl равно 1,821(4) Å, что немного длиннее, чем C-Cl в CH_3Cl 1,805 Å [170]. Связь B-Cl 1,871(4) Å почти на 0,1 Å длиннее, чем B-Cl в свободном $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ [155, 160, 162], что указывает на очень сильное взаимодействие C-Cl и относительно слабое взаимодействие B-Cl в $(CH_3)_2B_{12}Cl_2$.

В твёрдом состоянии две метильные группы присоединены к аниону в 1 и 12-позициях подобно связи двух катионов $(C_2H_5)_3Si^+$ в $[(C_2H_5)_3Si]_2B_{12}Cl_{12}$ [151, 163] (рис. 4.2.60), но в отличие от довольно длинной связи Si-Cl 2,3175(8) Å по сравнению со связью Si-Cl в $(CH_3)_3SiCl$ [171] расстояние C-Cl в $(CH_3)_2B_{12}Cl_{12}$ только немного длиннее, чем в CH_3Cl. В растворе SO_2 к аниону $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ присоединяется только одна CH_3-группа с образованием аниона $(CH_3)B_{12}Cl_{12}^-$, тогда как вторая метильная группа сольватирована с SO_2.

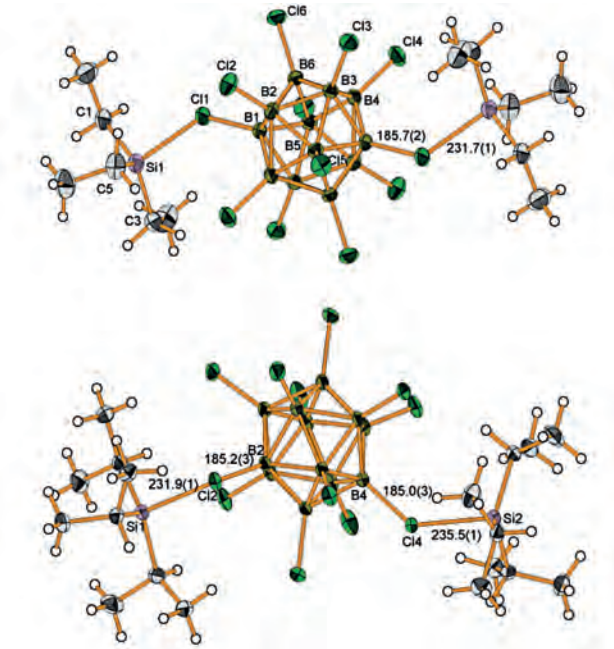


Рис. 4.2.60. Строение $(Et_3Si)_2[B_{12}Cl_{12}]$ по данным РСА

Кластер $(CH_3)_2B_{12}Cl_{12}$ является сильным метилирующим реагентом. Так, он с бензолом образует карборан $CH_3[CHB_{11}(CH_3)_5X_6]$ с X=Cl, Br [162], но может образовывать также протонированный толуол по реакции:

$(CH_3)_2B_{12}Cl_{12} + C_6H_6 \rightarrow (H_3CC_6H_6)_2B_{12}Cl_{12}$ [162]

Свойство аниона $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ как слабого координирующего лиганда используется для стабилизации необычных электрофильных катионов в твёрдом состоянии [155], как, например, в синтезе $[(C_2H_5)_3Si]_2B_{12}Cl_{12}$ [151, 163].

Так, при реакции $[(C_6H_5)_3Cl]_2B_{12}Cl_{12}$ с R_3SiH (R=CH_3, C_2H_5, Pr) в 1,2-дифторбензоле образуются $(R_3Si)_2B_{12}Cl_{12}$, содержащие слабо координирующийся анион $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ [163].

$$[(C_2H_5)_3Cl]_2B_{12}Cl_{12} + 2R_3SiH \xrightarrow{1,2\text{-}F_2C_6H_4} (R_3Si)_2B_{12}Cl_{12} + 2(C_2H_5)_3CH$$

Для кристаллов $[(C_2H_5)_3Si]_2B_{12}Cl_{12}$ (I) и $[(i\text{-}C_3H_7)_3Si]_2B_{12}Cl_{12}$ (II) выполнены рентгеноструктурные исследования. Структуры этих солей ничем не примечательны и напоминают соли с анионом $B_{12}F_{12}^{2-}$ [161], за исключением того факта, что производные с триэтилсилилиумом интересны с точки зрения, как дианион реагирует в качестве основания Льюиса. Как видно из рисунка, катионы располагаются в 1,12-позициях для минимизации электростатического отталкивания катионов и наилучшей упаковки в кристаллической решётке. Основная часть $[(C_2H_5)_3Si]_2B_{12}Cl_{12}$ выделена в форме 1,12- изомера. В случае $[(i\text{-}C_3H_7)_3Si]_2B_{12}Cl_{12}$ в форме 1,7-изомера. Межатомные расстояния:

для I: Si(1)-Cl(I) 2,3175(9); B(I)-Cl(I) 1,857(2); B-Cl сред. 1,786 Å;

для кристаллов II: Si(1)-Cl(2) 2,3190(12); Cl(2)-B(2) 1,852(3); B-Cl сред. 1,780 Å.

Прочность контактов катион-анион отражается на сумме C-Si-C углов вокруг атомов кремния - $347{,}8^0$ (I) и $349{,}2^0$ (II) при идеальном планарном тригональном R_3Si^+ катион – 360^0. Связи в этих соединениях близки к соответствующим хлорированным карборанам. При гидролизе I и II образуются кислородсодержащие катионы:

$[(i\text{-}C_3H_7)_3Si]_2B_{12}Cl_{12} + 2H_2O \xrightarrow{1,2\text{-}F_2C_6H_4} [(i\text{-}C_3H_7)_3Si(OH)_2]_2B_{12}Cl_{12}$, а

реакции (I) и (II) в присутствии SO_2 образуют с катионом $[(i\text{-}C_3H_7)_3SiOHSOSi(i\text{-}C_3H_7)_3]$ [163]

$[(C_2H_5)_3Cl]_2B_{12}Cl_{12}\cdot 2SO_2 + 2(i\text{-}C_3H_7)_3SiH \xrightarrow{1,2\text{-}F_2C_6H_4} [(i\text{-}C_3H_7)_3SiOSO]B_{12}Cl_{12} + 2(C_6H_5)_3CH$

$[(i\text{-}C_3H_7)_3SiOSO]_2B_{12}Cl_{12} + 2(i\text{-}C_3H_7)_3SiH \xrightarrow{1,2\text{-}F_2C_6H_4} [(i\text{-}C_3H_7)_3SiOS(H)Si(i\text{-}C_3H_7)_3]_2\ B_{12}Cl_{12}$

Двенадцативершинный нейтральный полиэдрический кластер $B_{12}Cl_{12}$ получен при разложении B_2Cl_4 [2, 9].

Образование B_nCl_n из B_2Cl_4 проходит несколько стадий, особенно стадия образования $B_{14}Cl_{18}$ [2], который затем превращается в $B_{12}Cl_{12}$

$B_{14}Cl_{18} \rightarrow B_{12}Cl_{12} + 2BCl_3$

Поскольку $B_{12}Cl_{12}$ наименее стабилен в ряду B_nCl_n и разлагается в более стабильный $B_{11}Cl_{11}$:

$B_{12}Cl_{12} + BCl_3 \rightarrow B_{11}Cl_{11} + B_2Cl_4$

и дальше: $B_{11}Cl_{11} + BCl_3 \rightarrow B_{10}Cl_{10} + B_2Cl_4$,

то результирующее уравнение можно представить:

$12\ B_2Cl_4 \rightarrow B_{12}Cl_{12} + 12BCl_3$

Расчёт каркасных электронов (24), вырождение высших занятых МО как в икосаэдре, так и в кубооктаэдре показывают, что структура $B_{12}Cl_{12}$ не может быть основана на этих полиэдрах без учёта структурных искажений по Яну-Теллеру [11]. Стабильность $B_{12}Cl_{12}$ располагается во второй половине ряда:

$B_9Cl_9 > B_{10}Cl_{10} > B_{11}Cl_{11} > B_{12}Cl_{12} \approx B_4Cl_4 \approx B_8Cl_8$ [9].

В заключение этого раздела хотелось бы ещё раз отметить особое положение аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и его многочисленных производных, включая галогензамещённые $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=F-I), которые, главным образом, и способствовали формированию полиэдрических бороводородных структур в самостоятельный раздел химии бора, аналогично, например, химии карборанов $C_2B_{10}H_{12}$ [198]. Именно на примерах из химии *клозо*-додекаборатов были установлены основные закономерности в строении и реакционной способности этого класса соединений. Интенсивные последние исследования этого аниона и его производных [109] привели к некоторым своеобразным «рекордам». Так, например, анионы $B_{12}(CN)_{12}^{2-}$ и $B_{12}(BO)_{12}^{2-}$ на основании расчётов [200, 201] являются самыми электроностабильными дианионами; анионы $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=Cl-I), как показано в [202] – «superchaotropic» анионы; анион $B_{12}F_{12}^{2-}$ показал исключительно сильные взаимодействия с нейтральными молекулами в газовой фазе [203, 204], а анион $B_{12}Cl_{11}^-$ проявляет суперэлектрофильное поведение путём спонтанного связывания инертных

газов Kr и Xe [205]. Несмотря на хорошо изученные общие свойства реакционной способности анионов $B_nX_n^{2-}$ с n=10-12 и X=Cl-I, имеются также различия в их молекулярном взаимодействии как в зависимости от размера кластера, так и природы галогена. В [114] были сопоставлены по обоим параметрам – размеру кластера (n=10-12) и галогенных заместителей (X=Cl-I) с целью выяснения разницы в свойствах газовой и конденсированной фаз. Так, например, производные дека- и додекаборатов значительно отличаются по их метаболическим путям [206], а галогензамещённые додекаборатные анионы показывают различную биохимическую активность (т. е. различное взаимодействие с липосомами) [207]. Изучение электронной стабильности и структуры анионов $B_nX_n^{2-}$ (n=10-12) методом ФЭС в газовой фазе кластеров B_{11} показывает очень сходные электронные свойства с их B_{10}-аналогами и существенное отличие от значительно более стабильных B_{12}-кластеров. Стабилизация за счёт взаимодействия с $[Alk_4N]^+$ в газовой фазе сходна для всех значений n в B_n-кластерах, несмотря на различия в их размерах, что, видимо, связано с наличием для тетраамиламмониевого катиона в сравнительно низкосимметричном B_{11}-кластере особых мест для координации. Измерения методом циклической вольтаметрии показывают, что вышеуказанная тенденция в собственных свойствах молекулярных ионов очень близка к тенденции электронных свойств в конденсированной фазе. Различия, обнаруженные для газовой и конденсированной фаз, не позволяют, в принципе, оценить влияние растворителя или межмолекулярных взаимодействий на электронные свойства.

Склонность к фрагментации изолированных анионов $B_nX_n^{2-}$ в газовой фазе по данным масс-спектрометрии в значительной степени определяется природой заместителя X. Небольшие галогены увеличивают тенденцию к фрагментации через потерю BX_3, BX и X^* радикала, причём его количество определяется природой X. Для X=I предпочтительно удаление галогенов без бора, и, например, $B_{11}I_{11}^{2-}$ ступенчато теряет иод до полного образования кластера B_{11}^- [114]. Различие в молекулярной стабильности в зависимости от n было найдено в газовой фазе при фрагментации *клозо*-боратных анионов с B_{12}-кластером, а также B_{10}-кластером с одним противоионом, которые являются наиболее стабильными, в то время как кластеры с B_{11}-кластерами распадаются, а не стабилизируются противоионами.

В конденсированной фазе наблюдается та же тенденция в стабильности $B_nH_n^{2-}$, что и в газовой фазе. Она максимальная у $B_{12}X_{12}^{2-}$ и минимальна у $B_{11}X_{11}^{2-}$, хотя различие между n=10 и 11 во многих случаях не слишком велико [69, 113-115]. В [70, 71, 115, 114, 192]. Исследовано также взаимодействие $B_nX_n^{2-}$ с катионами в конденсированной фазе, особенно в системе $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=H, F-I). Так, взаимодействие $B_nX_n^{2-}$ с катионами типа Bu_4N^+ приводит к дальнейшей стабилизации орбиталей боратных анионов. Например, ФЭС-исследование пары $[B_nCl_n + Bu_4N]^-$ со ФЭ-спектрами $B_nCl_n^{2-}$ показало, что катион вызывает сдвиг всех полос к более высоким энергиям связи, но не оказывает существенного влияния на форму полос и относительное разделение сигналов, указывая, что структура анионов не изменяется. Это совпадает с исследованиями взаимодействия $B_nX_n^{2-}$ с катионами переходных металлов [193]. Этот эффект стабилизации катионами электронной системы

кластерных анионов уменьшается с увеличением размера аниона: 2,5 ev для n=10 и 11 и 2,3 ev для n=12 [114]. Анализ показал, что отрицательный заряд в большей степени локализован в анионах с n=11, обладающих меньшей симметрией и более распределён в n=10 и особенно в $B_{12}X_{12}^{2-}$. Таким образом, связь между размером катиона и распределением заряда, вероятно, можно объяснить сильной координацией катиона Bu_4N^+ для n=10 и 11: чем больше размер аниона, тем слабее координация. Диссоциация ионных пар $[B_nX_n + Bu_4N]^-$ за счёт куловского взаимодействия в газовой среде обычно не наблюдается [114], а вместо этого наблюдаются нейтральные фрагменты (по данным масс-спектрометрии), за исключением $B_{12}X_{12}^{2-}$.

Из всего ряда $B_nX_n^{2-}$ (n=10-12) наиболее реакционноспособными являются кластеры с B_{11}-остовом [114, 115]. Следует учесть также лабильность B_{11}-остова в растворе в отличие от жёсткой структуры B_{10} и особенно B_{12}-каркасов. Это в основном объясняется необычной связанностью структуры B_{11}-кластера. Так, например, из эксперимента по хлорированию $B_{11}H_{11}^{2-}$ видно, что в результате образуется $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ через интермедиаты $B_{11}Cl_{10}H^{2-}$/ $B_{11}Cl_{11}^{2-}$, тогда как в процессах бромирования и иодирования $B_{11}H_{11}^{2-}$ образуются бром- и иодпроизводные с B_{11}-остовом без фрагментации. *Клозо*-додекабораты $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=F-I) обладают самой высокой структурной и электронной стабильностью и химической инертностью, особенно к электрофильной атаке. Сравнительное изучение на молекулярном уровне в газовой фазе и в растворе показывает, что анионы $B_{10}X_{10}^{2-}$ проявляют подобные свойства только в меньшей степени в стабильности и инертности. Анионы $B_{11}X_{11}^{2-}$ значительно уступают вышеуказанным анионам в этом отношении. Вместе с тем повышенная реакционная способность $B_{11}X_{11}^{-2-}$ открывает интересные возможности для функционализации и преобразований B_{11} производных [194]. Такие исследования обогащают химию полиэдрических кластеров бора и открывают новые области исследований.

ЛИТЕРАТУРА к главе 4.2

1. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука,с. 261–352. 2009
2. *J. A. Morrison,* Chem. Rev., vol. 91, p. 35, 1991.
3. *E. H. Wong, R. M. Kabbani,* Inorg. Chem., vol. 19, p. 451, 1980; R.M.Kabbani, E.H. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 462, 1978.
4. *D. Sanlys, N.A. Kutz, J. A. Morrison,* Inorg. Chem., vol. 22, p. 1821, 1983.
5. *D. Sanlys, J. A. Morrison,* Inorg. Chem., vol. 19, p. 3057, 1980.
6. *E.H. Wong,* Inorg.Chem., vol. 20, p. 1300, 1981.
7. *M. Atoji, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 31, p. 601, 1959.
8. *N.A. Kutz, J. A. Morrison,* Inorg. Chem., vol. 19, p. 3295, 1980.
9. *T. Davan, J. A. Morrison,* Inorg. Chem., vol. 25, p. 2366, 1986; K. Wade, Chem. Commun., p. 792, 1971; Adv. Inorg. Chem. Radiochem, vol. 18, p.1, 1976.
10. *A.G. Massey, P.J. Portal,* Polyhedron, vol. 1, p. 319, 1982; A.G. Massey, D.S. Urch, Nature, vol. 204, p. 877, 1964.
11. *J.A. Morrison,* In Advances in Boron and the Boranes; J.F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams. Eds. VCH: N.Y., 1988, p. 151.
12. *S. L. Emery, J. A. Morrison,* JACS, vol. 104, p. 6790, 1982.
13. *A.J. Markwell, A.G. Massey, P.J. Portal,* Polyhedron, vol. 1, p. 134, 1982.
14. *R.A. Jacobson, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 31, p. 605, 1959.
15. *G.S. Powley,* Acta Crystallogr., vol. 20, p. 631, 1966.
16. *W. Honle, Y. Grin, A. Burkhardt et al,* J. Solid State Chem., vol. 133, p. 59, 1997.
17. *S.B. Awad, D.W. Prest, A.G. Massey,* J. Inorg. Nucl. Chem., vol.40, p. 395, 1978.
18. *M.S. Reason, A.G. Massey, J. Inorg.* Nucl. Chem., vol. 38, p. 1789, 1976; vol. 37, p. 1953, 1975.
19. *W.H. Knoth, H.C. Miller, J.C. Sauer et al,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 159, 1964.
20. *W. Preetz, J. Fritze, Z. Naturforsch,* bd. 39b, s. 1472, 1984.
21. *J. Fritze, W. Pritz, H.C. Marsmann, Z. Naturforsch,* bd. 42b, s. 287, 1987.
22. *J. Fritze, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 42b, s. 293, 1987.
23. *V.S. Khain, A.A. Volkov, E.N. Pletyukhina, I.V. Malik, Russ.* J. Inorg. Chem., vol. 36, p. 917, 1991.
24. *W. Preetz, J. Fritze, Z. Naturforsch,* bd. 42b, s. 282, 1987.
25. *J. Thesing, W. Preetz und J. Baurmeister, Z. Naturforsch,* bd. 46b, s. 19, 1991; J. Thesing, W. Preetz, Z. Naturforsch, bd. 45b, s. 641, 1990; J. Thesing, J. Baurmeister, W. Preetz, D. Thiery, H.G. von Schnering, Z. Naturforsch, bd. 46b, s. 800, 1991; J.L. Boone, JACS, vol. 86, p. 5036, 1964; J.L. Boone, JACS, vol. 86, p. 5036, 1964.
26. *W. Preetz, M. Stallbaum, Z. Naturforsch,* bd. 45b, s. 1113, 1990.
27. *W. Preetz, H.-G. Srebny, H.C. Marsmann, Z. Naturforsch,* bd. 39b, s. 6, 189, 1984.
28. *W. Preetz, D. Sonnak, Z. Naturforsch,* bd. 49b, s. 1809, 1994.
29. *W. Preetz, A. Heinrich, J. Thesing, Z. Naturforsch,* bd. 43b, s. 1319, 1988.
30. *A. Heinrich, W. Preetz, .C. Marsmann, Z. Naturforsch,* bd. 43b, s. 1647, 1988.
31. *S. Heřmanik,* Chem. Rev., vol. 92, p. 325, 1992.
32. *W. Preetz, G. Peters, D. Bublitz,* Chem. Rev., vol. 96, p. 997, 1996.
33. *A. Heinrich, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 43b, s. 1327, 1988.
34. *И.И. Черняев,* Изв. Института платины, т.4, с. 243, 1926; т. 5, с. 109, 1927.
35. *Ю.Н. Кукушкин, Р.И. Бобоходжаев.* Закономерность транс-влияния И.И. Черняева, Наука, 183с., 1977.
36. *J. Thesing, M. Stallbaum, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 46b, s. 602, 1991.
37. *V. Lorenzen, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 52b, s. 565, 1997; V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, Inorg. Chem., vol. 37, p. 4011, 1998.

38. *A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 45b, s. 184, 1990.
39. *F. Klanberg, D.R. Eaton, L.J. Guggenberger, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 6, p. 1271, 1967.
40. *W. Preetz, G. Peters,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 1831, 1999.
41. *H. Thomsen, O. Haeckel, U. Krause, W. Preetz, Z. Anorg.* Allg. Chem., bd. 622, s. 2061, 1996.
42. *H. Thomsen, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 53b, s. 829, 1998.
43. *D. Bublitz, A. Franken, W. Preetz, H. Thausen, Z. Naturforsch,* bd. 51b, s. 609, 1996.
44. *A. Franken, H. Thomsen, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 51b, s. 744, 1996.
45. *B. Steuer, H. Thomsen, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 52b, s. 443, 1997.
46. *F. Klanberg, Z. Anorg.* Allg. Chem., bd. 316, s. 14, 1962.
47. *C. Nachtigal, B. Steuer, W. Preetz,* Chem. Ber., vol. 129, p.1531, 1996.
48. *W. Preetz, S. Zander, C. Bruhn, Z. Naturforsch,* bd. 53b, s. 816, 1998.
49. *B. Steuer, S. Zander, W. Preetz, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 624, s. 1829, 1998.
50. *W. Preetz, M.G. Hake, Z. Naturforsch,* bd. 47b, s. 1119, 1992.
51. *W. Preetz, B. Steuer, Z. Naturforsch,* bd. 51b, s. 551, 1996.
52. S.I. Andrews, J.A. Welch, *Inorg. Chem. Acta, vol. 88, p. 1513, 1984.*
53. *W. Preetz, A.Franken, M. Rath, Z. Naturforsch,* bd. 48b, s. 598, 1993.
54. *B. Steuer, W. Preetz, Z. Naturforsch,* bd. 53b, s. 271, 1993.
55. *C. Corminboeuf, M.D. Wodrich, R.B. King, P. von R. Schleyer,* Dalton Trans., p. 1745, 2008; Chem. Phys. Chem., vol. 8, p. 391, 2007.
56. *L.J. Guggenberger,* Inorg. Chem., vol. 8, p. 2771, 1969
57. *H. Binder, R. Kellner, K. Vaas et al., Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 625, s. 1059, 1999; bd. 625, s. 1638, 1999.
58. *M.B. Hursthouse, I. Kane, A.G. Massey,* Nature, vol. 228, p. 659, 1970.
59. *G.F. Lanthier, A.G. Massey, J. Inorg.* Nucl. Chem., vol. 32, p. 1807, 1970.
60. *A.Yu. Bykov, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, Russ. J. Inorg.* Chem., vol. 61, p. 1629, 2016.
61. *K. Siegburg, W. Preetz,* Inorg. Chem., vol. 39, p. 3280, 2000.
62. *J. Forstner, T.E. Haas, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 155, 1964.
63. *J.A. Morrison, J.F Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams,* Advances in Boron and the Boranes, VEH, Wein heim., p. 166, 1988.
64. *M.F. Hawthorue, A.R. Pitochelli,* JACS, vol. 81, p. 5519, 1959; vol. 81, p.3228, 1960.
65. *К.А. Солнцев, А.М. Мебель, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов, О.П. Чаркин,* Координац. химия, т. 18, с. 340, 1992.
66. *W. Preetz, H.-G. Srebny, Z. Naturforsch,* bd. 39b, s. 6, 1984; W. Preetz, C. Nachtigal, Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 621, s. 1632, 1995.
67. *F. Klanberg, E.L. Muetterties,* Inorg. Chem., vol. 5, p. 1955, 1966; Inorg. Synth. Xi, p.25, 1968.
68. *K.-G. Bührens, W. Preetz,* Angew. Chem. Jnt. Ed. Engl. vol. 16, p. 398, 1977; vol. 16, p. 173, 1977; J. Chromatogr. *vol. 139, p.299, 1977; Angew. Chem., vol. 89, p. 195, 1977.*
69. *W. Einholz, K. Vaas, C. Wieloch et al., Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 628, s. 258, 2002.
70. *I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov, D. Naoufal,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 75, p. 1149, 2010.
71. *K.Yu. Zhizhin, A.P. Zhdanov, N.T. Kuznetsov,* Russ. J. Inorg. Chem., vol. 55, p. 2089, 2010.
72. *L.A. Leites, S.S. Bukalov, A.P. Kurbakova et al.,* Spectrochim Acta, vol. 38a, p. 1047, 1982

73. *Л.А. Лейтес, А.П. Курбанов, М.М. Каганский,* Изв. АН СССР, серия хим. т. 10, с. 2284, 1983.
74. *L.A. Leites,* Chem. Rev, vol. 92, p. 279, 1992.
75. *W. Preetz, H.-G. Srebny, H.C. Marsmann, Z. Naturforsch,* bd. 39b, s. 6, 1984.
76. *W.C. Ewing, P.G. Carroll and L.G. Sneddon,* Inorg. Chem., vol. 47, p. 8580, 2008.
77. *В.В. Дроздова, К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина и др.,* Журн. неорган. химии, т. 52, с. 1072, 2007.
78. *F.E. Scarbrough, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 11, p. 369, 1972.
79. *В.В. Дроздова, К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина at al,* Журн. неорган. химии, т. 52, с. 996, 2007.
80. *V.V. Drosdova, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov,* Proceedings of XXII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Chisinau, p. 352, 2005.
81. *J.W. Johnson, J.F. Brody, J. Electrochem.* Soc., vol. 129, p. 2213, 1989.
82. *Z.B. Curtis, C. Young, R. Diekerson et al,* Inorg. Chem., vol. 13, p. 1760, 1974.
83. *W.J. Bowden, J. Electrochem.* Soc., vol. 129, p. 1249, 1982.
84. *M.W. Rupich, J.S. Foos, S.B. Brummer, J. Electrochem.* Soc, vol. 132, p. 119, 1985.
85. *E.L. Muetterties, R.E. Merrfield, H.C. Miller et al,* JACS, vol. 84, p. 2506, 1962. *Н.Т. Кузнецов, Л.А. Земскова,* Журн. неорган. химии, т. 27, с. 1320, 1982.
86. *D.J. Fuller, D.L. Kepert, B.W. Skelton A.H. White,* Austr. J. Chem., vol. 40, p. 2097, 1987.
87. *C.T. Chantler, E.N. Maslen,* Acta Crystallogr., vol. B45, p. 290, 1989.
88. *C. Nachtigal, W. Preetz,* Acta Cristallgr., vol. C52, p. 453, 1996.
89. *C. Nachtigal, W. Preetz,* Zchr. Anor. Allgem. Chem., bd. 622, s. 2057, 1996; bd. 623, s. 683, 1997; bd. 624, s. 327, 1998.
90. *T. Whelan, P. Brint, T.R. Spalding et al,* J. Chem. Soc. Dalton Trans., p.2469, 1982.
91. *E.A. Kravchenko, A.A. Grippius, A.V. Vologzhanina et al,* Polyhedron, vol. 117, p. 561, 2016.
92. *В.М. Ретивов, Е.Ю. Матвеев, М.В. Лисовский,* Изв. РАН, сер. хим., т. 59, с. 550, 2010.
93. *B. Štibr, J. Plešek, S. Heřmanek,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 34, p. 194, 1969.
94. *G.A. Kukina, V.S. Sergienko, Yu.L. Gaft et al,* Inorg. Chem. Acta, vol. 45, p. 1257, 1980.
95. *A.P. Schmitt, R.L. Middaugh,* Inorg. Chem., vol. 13, p. 163, 1974.
96. *R.L. Middaugh,* Inorg. Chem., vol. 13, p. 744, 1974.
97. *Л.И. Захаркин, В.В. Гусева, П.В. Петровский,* Ж. Общей химии, т. 71, с. 1081, 2001.
98. *S.V. Ivanov, S.M. Ivanova, S.M. Miller et al,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 62, p. 1310, 1997.
99. *В.В. Волков, Л.Г. Мякишев,* Докл. АН СССР, т.240, 342, 1978; Изв. СО АН СССР, сер. хим., вып. 2, т. 4, с.41, 1978.
100. *S.V. Ivanov, S.M. Ivanova, S.M. Miller et al,* Inorg. Chem., vol. 35, p. 6914, 1996.
101. *S.V. Ivanov, A.J. Lupinetti, K.A. Soltsev et al,* J. Fluorine Chem., vol. 89, p. 65, 1998.
102. *S.V. Ivanov, J.J. Rockwell, A.J. Lupinetti et al,* Advances in Boron Chemistry Ed. Sibert W., Cambridge, Royal Chem. Soc, p.430, 1997; Inorg. Chem., vol. 35, p. 7882, 1996.
103. *S.V. Ivanov, A.J. Lupinetti, S.M. Miller et al,* Inorg. Chem., vol. 34, p. 6419, 1995.
104. *S.V. Ivanov, S.M. Miller, O.P. Anderson et al,* JACS, vol. 125, p. 4694, 2003.
105. *K. Hoffmann, B. Albert, Z. Kristallogr.,* bd. 220, s. 142, 2005; Suppl. Bd. 18, s. 88, 2001.

106. *W.H. Knoth,* JACS, vol. 88, p. 935, 1966.
107. *L.L. Ng, B.K. Ng, K.S. Shelly at al,* Inorg. Chem., vol. 30 (22), p. 4278, 1991.
108. *C.H. Schwalk, W.N. Lipscomb,* Jacs, vol. 91, p. 194, 1969; Inorg. Chem., vol. 10, p. 160, 1971.
109. *R.P. Micciche, J.J. Briguglio, L.G. Sneddon,* Inorg. Chem., vol. 23, vol. 3992, 1984.
110. *И.Б. Сиваев,* Ж. неорган. химии, т. 64, с. 789, 2019.
111. *O. Volkov, K. Radacki, R.L. Thomas et al,* J. Organomet. Chem., vol.690, p. 2736, 2005.
112. *E.F. Tolpin, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 95, p. 2384, 1973.
113. *O. Volkov, P. Paetzold, C. Hu, V. Kölle, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 627, s. 1029, 2001.
114. *J. Warneke, S.Z. Konieczka, G.L. Hou et al.,* Phys. Chem. Phys., 2019.
115. *O. Volkov, P. Paetzold,* J. Organomet. Chem., vol. 680, p. 301, 2003.
116. *O. Volkov, K. Radacki, P. Paetzold, X. Zheng, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 627, s. 1185, 2001.
117. *M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe et al,* Inorg. Chem., vol. 49, vol. 5223, 2010.
118. *O. Volkov, W. Dirk, V. Englert, P. Paczold, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 625, s. 1193, 1999.
119. *W.H. Knoth, H.C. Miller, D.C. England et al,* JACS, vol. 84, p. 1056, 1962.
120. *А. Терней.* Современная органическая химия, пер. с англ. М. Мир, 1981, т. 1.
121. *N.A. Zhukova, N.T. Kuznetsov, K.A. Sontsev et al.,* Russ. J. Inorg. Chem., vol. 25, p. 378, 1980; vol. 25, p. 513, 1980; vol. 25, p. 1618, 1980.
122. *K.A. Solntsev, A.M. Mebel, N.A. Votinova et al,* Russ. J. Coord. Chem., vol. 18, p. 296, 1992.
123. *N.A. Zhukova, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov,* Russ. J. Inorg.Chem., vol. 30, p. 735, 1985.
124. *K.A. Solntsev, S.V. Ivanov, S.G. Sakharov et al,* Russ. J. Inorg. Chem., vol. 23, p. 369, 1997.
125. *Н.А. Жукова, Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев и др.,* Журн. неорган. химии, т. 25, с. 2939, 1980; т. 25, с. 923, 1980.
126. *Н.А. Жукова, Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев, Ю.А. Устынюк, Ю.К. Гришин,* Журн. неорган. химии, т. 25, с. 690, 1980.
127. *К.А. Солнцев, Н.А. Жукова, Л.А. Бутман, Н.Т. Кузнецов,* Изв. АН СССР, Неорган. материалы, т.16, с. 1882, 1980.
128. *G.S. Lal, J. Org.* Chem., vol. 58, p. 2791, 1993.
129. *D.V. Peryshkov, A.A. Popov, S.H. Strauss,* JACS, vol. 131, p. 18393, 2009.
130. *R.J. Wiersema, R.L. Maddaugh,* Inorg. Chem., vol. 8, p. 2074, 1969; JACS, vol.89, p. 5078, 1967.
131. *R. Hoffman, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 520, 1962.
132. *Н.В. Харчевникова, П.Н. Дьячков, А.С. Злобин,* Докл. АН, т. 350, с. 650, 1996.
133. *S.H. Strauss, S.V. Ivanov,* U.S. Patent 6448447 B1, 2002.
134. *W.J. Casteel, S.V. Ivanov,* U.S. Patent 6781005 B1, 2004.
135. *O. Haeckel, W. Preetz, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 621, s. 1454, 1997.
136. *H.-G. Srebny, W. Preetz, Z. Naturforsch* B Chem. Sci, bd. 39, s. 189, 1984.
137. *S.V. Ivanov, J.A. Davis, S.M. Miller et al,* Inorg. Chem., vol. 42, p. 4489, 2003.
138. *B. Grüner, S. Heřmánek, Z. Plzák,* VII Int. Meet. Boron Chem. IMEBORON, Abst.5, Torun, 1990.
139. *B. Grüner, Z. Plzák, Vinš. J Chromatogr.,* vol. 588, p. 201, 1991.
140. *Н.Т. Кузнецов, Л.Н. Куликова, С.Т. Жуков,* Журн. неорган. химии, т. 21, с. 96, 1976.

141. *S. Trofimenko,* JACS, vol. 88, p. 1899, 1966.
142. *Л.Н. Куликова, Н.Т. Кузнецов, Н.В. Лапло, С.Т. Жуков,* Russ. J. Inorg. Chem., vol. 21, p. 509, 1976.
143. *Н.Т. Кузнецов, Л.Н. Куликова, В.И. Фаерман,* Изв. АН СССР, неорган. материалы, т. 12, с. 1212, 1976.
144. *Н.Т. Кузнецов, Л.Н. Куликова,* Изв. АН СССР, неорган. материалы, т. 16, с. 1403, 1980.
145. *J. Tiritiris, T. Schleid, Z. Anor. Allgem.* Chem., bd. 627, s. 2568, 2001.
146. *H.C. Miller, E.L. Muetterties,* U.S. Patent 3551120, 1970.
147. *W.H. Knoth, H.S. Miller,* JACS, vol. 89, p. 4842, 1967.
148. *R.v. Bismark, W.J. Preetz, J. Organomet.,* vol. 418, p. 147, 1991; vol. 418, p. 157, 1991; vol. 411, p. 25, 1991.
149. *K.M. Harmon, A.B. Harmon, A.A. McDonald,* JACS, vol. 91, p. 323, 1969.
150. *A.B. Harmon, K.M. Harmon,* JACS, vol. 88, p. 4094, 1966.
151. *A. Avelar, F.S. Tham, C.A. Reed,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. vol. 48, p. 349, 2009; vol. 48, p.3491, 2009.
152. *M. Juhasz, S. Hoffman, E.S. Stoyanov et el,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. vol. 43, p. 5352, 2004.
153. *C.A. Reed,* Chem. Comun. p. 1669, 2005.
154. *E.S. Stoyanov, K.-C. Kim, C.A. Reed, J. Am.* Chem. Soc., vol.128, p. 8500, 2006.
155. *V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp et al,* Dalton Trans, p. 2687, 2009.
156. *W. Gu, O.V. Ozerov,* Inorg. Chem., vol. 90, p. 2726, 2011.
157. *J. Tiritiris, T. Schleid, K. Müller, W. Preetz, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 626, s. 323, 2000.
158. *J. Tiritiris, T. Schleid, Z. Anor.* Allgem. Chem., bd. 628, s. 2212, 2002,;bd. 629, s. 581, 2003; bd. 630, s. 1555, 2004; bd. 629, s. 1390, 2003.
159. *M. Nieuwenhugzen, L.R. Seddon, F. Teixidor et al,* Inorg. Chem., vol. 48, p. 889, 2009.
160. *J. Derendorf, M .Kessler, C. Knapp,* Dalton Trans., vol. 39, p. 8671, 2010.
161. *C. Knapp, Ch. Schulz,* Chem. Commun., p. 4991, 2009.
162. *Ch. Bolli, J Derendorf, M Kessler et al,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. vol. 49, p. 3536, 2010.
163. *J.R. Chippferfield,* Non-aqueous Solventes, Oxford University Press, 1999.
164. *D.M.P. Mingos.* Transition Met. Chem., vol. 3, p.1, 1978.
165. *R. Mews, E. Lork, P.G. Watson and Görtler,* Coord. Chem. Rev., v.197, p. 277, 2000.
166. *С.С. Бацанов,* Неорган. материалы, т. 37, с. 871, 2001; т. 37, с. 1031, 2001.
167. *Н.Т. Кузнецов, О.А. Канаева, Г.С. Климчук, Л.Н. Куликова,* Труды XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Наука, с. 49, 1975.
168. U.S. Patent 3441389.
169. *E.L. Muetterties, J.H. Balthis, Y.T. Chia et al,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 444, 1964.
170. *R.D. Burbank,* JACS, vol. 75, p. 1211, 1953
171. *J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger,* Rötger, Acta Crytallogr. Sect. C., vol. 56, p. 121, 2000.
172. *S.H. Strauss,* Chem. Rev., vol. 93, p. 927, 1993.
173. *I. Krossing and A. Reisinger,* Coord. Chem. Rev., vol.250, p. 2721, 2006.
174. *H.-G. Srebny, W. Preetz, H.C. Harsmann, Z. Naturforsch,* bd. 39b, s. 189, 1983.
175. *S. Trofimenko and H.N. Cripps* JACS. Vol. 87, p. 653, 1965.
176. *M.Lepšik, M.Srnec, D Hnyk,* B Grüner at al Collect. Czech. Commun., vol. 74, p. 1, 2009.
177. *G. Shoham, D. Schombury, W.N.Lipscomb,* Cryst. Struct. Commun., vol. 9, p.429, 1980.

178. *I.Yu. Kuznetsov, D.M. Vinitzkii, K.A. Solntzev, N.T. Kuznetsov, L.A. Butman,* Russ. J. Inorg Chem. vol. 32, p. 1803, 1987.
179. *K.A. Solntsev, Yu.A. Buslaev, N.T. Kuznetsov, Russ. J. Inorg.* Chem., vol. 31, p. 633, 1986.
180. *N.T. Kuznetsov, K.A. Solntsev,* Chemistry of Inorganic Hydrides. N.T. Kuznetsov Ed., Nauka Publ. Moscow, 1990.
181. *V.I. Privalov, V.P. Tarasov, M.A. Meladse et al,* Russ. J. Inorg. Chem., vol. 3, p. 630, 1989.
182. *I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Sjöberg,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 67, p. 679, 2002.
183. *R. Custelcean, J.E. Yackson,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1963, 2001.
184. *N.N. Greenwood, A. Earnshaw,* Chemistry of Elements Pergamon Press. Pbs Oxford, 1984.
185. *W.L. Smith, B.J Meneghelli, D.A. Thompson at al,* Inorg. Chem., vol. 16, p. 3008, 1977.
186. *J. MacCurtain, P. Brint, T.A. Spalding* J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 2591, 1985.
187. *D.K. McLemore, D.A. Dixon, S.H. Strauss,* Inorg. Chem. Acta, vol. 294, p. 193, 1999.
188. *M.L. McKee,* Inorg. Chem., vol. 40, p. 5612, 2001.
189. *S. Körbe, P.J. Schreiber, J. Michl,* Chem. Rev., vol.106, p.5208, 2006.
190. *R.B. King,* Chem. Rev., vol.101, p. 1119, 2001.
191. *J. Warneke, T. Dücks, S. Knapp and D. Gabel,* Phys. Chem. Phys., vol. 13, p. 5712, 2011.
192. *V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, I.b. Sivaev at al,* Crystals, vol. 6, p. 60, 2016.
193. *W.S. Hopkins, P.J.J. Carr, D. Huang at al,* J. Phys. Chem. A, vol. 119, p. 8469, 2015.
194. *S.L. Konesczka, F. Schlüter, C.Sindorf et at,* Chem.-Eur. J., vol. 24, p. 3528, 2018.
195. *J. Aihara,* Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 56, p. 335, 1983.
196. *D.A. Kleier, J. Bicerano and W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 19, p. 216, 1980.
197. *M.L. McKee and W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 20, p. 4148, 1981.
198. *R.N. Grimes,* Carboranes, London, Academic Press, 2016.
199. *B.R.S. Hansen, M. Paskevicius, H.-W. Li et al,* Coordination Chem. Rev., 2015.
200. *H. Zhao, J. Zhou and P. Jena,* Angew. Chem. Int. Ed., vol. 55, p. 3704, 2016.
201. *Y. Moon, H. Baek and J. Kim,* Phys. Lett., vol. 698, p.72, 2018.
202. *K.I. Assaf, M.S. Ural, F.F. Pan at al, W.N. Lipscomb,* Angew. Chem. Int. Ed., vol. 54, p. 6852, 2015.
203. *M.J. Lecours, R.A. Marta, V. Steinmetz at al,* J. Phys. Chem. Lett., vol.8, p. 109, 2017.
204. *J. Warneke, C. Jenne, J. Bernarding at al,* Chem. Commun., vol. 52, p. 6300, 2016.
205. *M. Rodenburg, M. Mayer, M. Grellman at al,* Angew. Chem. Int. Ed., vol. 56, p. 7980, 2017.
206. *D.S. Wilbur, M.K. Chyan, D.K. Hamlin and M.A. Parry,* Bioconjugate. Chem., p. 591, 2009.
207. *D. Awad, M. Bartok, F. Mostaghimi at al,* Chem. Plus Chem., vol. 80, p. 656, 2015.

4.3 Замещённые производные $B_nH_n^{2-}$ с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород

Производные $B_nH_n^{2-}$ со связями B-O составляют многочисленный класс соединений. Наиболее изученными являются производные анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Наряду с галогензамещёнными они представляют значительный интерес в связи также с тем, что процессы замещения связей B-H на B-O (и на B-X) носят ярко выраженный характер, свойственный ароматическим системам, в первую очередь это относится к гидроксопроизводным.

В настоящее время существует множество подходов к получению производных кластерных анионов бора с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород. Введение кислород-содержащего заместителя в *клозо*-боратный анион может осуществляться с помощью радикальных и нуклеофильных процессов [1–5]. В зависимости от типа реагента и условий проведения синтеза возможно вводить как одну, так и несколько *экзо*-полиэдрических групп B-O связей вплоть до 12 B-O для $B_{12}H_{12}^{2-}$ [6–8].

Гидрокси-группа -OH является самым простым *экзо*-полиэдрическими заместителем со связью бор-кислород. Существует несколько подходов к получению данного класса производных. Прямое гидроксилирование возможно только для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В отличии от *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ гидроксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{(10-n)}(OH)_n]^{2-}$ нельзя получить с помощью процессов, основанных на прямом замещении атома водорода на гидроксильную группу. Для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ известно несколько подобных реакций. Так, в работе [9] на основе взаимодействия аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с концентрированной серной кислотой удалось получить $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$ (рис. 4.3.1).

Большинство спиртов с $B_nH_n^{2-}$ в кислой среде образуют гидроксипроизводное:

$$B_nH_n^{2-} \xrightarrow[H^+]{ROH} B_nH_{n-1}(OH)^{2-}$$

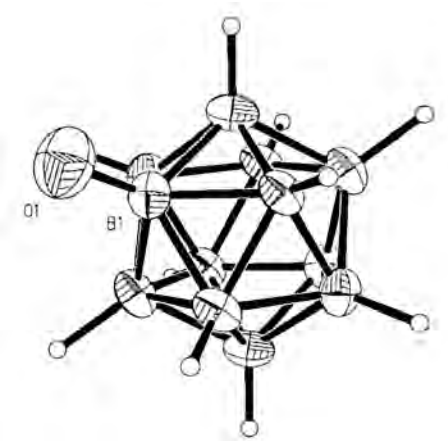


Рис. 4.3.1. Строение аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ по данным РСА [9].

Смесь концентрированной HCl с ацетоном в реакции с $B_{12}H_{12}^{2-}$ приводит к 1,7- и 1,2-изомерам $B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-}$.

Для получения гидрокси-*клозо*-декаборатов $[B_{10}H_{(10-n)}(OH)_n]^{2-}$ n=1,4 были использованы подходы, основанные на щелочным гидролизе, соответствующих карбоксилатных и карбоксониевых производных [10–12].

$$B_{10}H_{10-n}(OCOR)_n^{2-} + n\ OH^- \rightarrow B_{10}H_{10-n}(OH)_n^{2-} + n\ RCOO^-$$

Ещё одним методом синтеза моногидроксипроизводного $[2\text{-}B_{10}H_9OH]^-$ является щелочной гидролиз N-метилпирролидонового производного $[2\text{-}B_{10}H_9(NMP)]^-$ [13]:

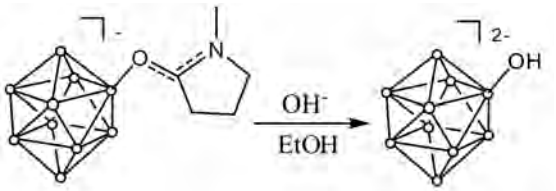


Рис. 4.3.2. Получение моногидроксипроизводного $[2\text{-}B_{10}H_9OH]^-$ из $[2\text{-}B_{10}H_9(NMP)]^-$ [14].

1-гидрокси-*клозо*-декаборатное производное $[1\text{-}B_{10}H_9OH]^-$ можно получить из диазониевого производного $[1\text{-}B_{10}H_9N_2]$ с последующим взаимодействием с гидроксид-ионом (рис. 4.3.3) [15].

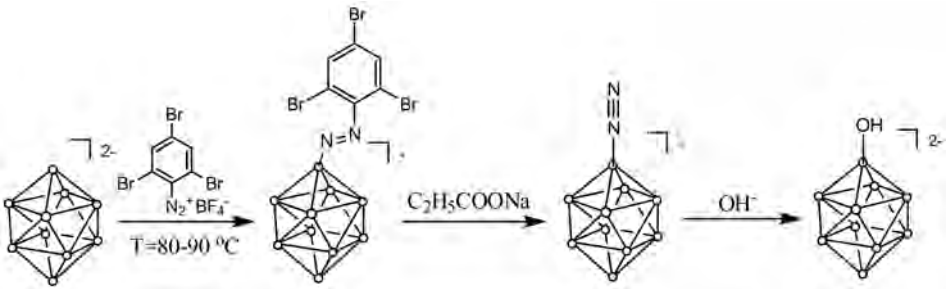


Рис. 4.3.3. Получение 1-гидрокси-клозо-декаборатного производного $[1\text{-}B_{10}H_9OH]^-$ [15].

Методом РСА удалось определить строение комплекса (Pb(bipy)$[2\text{-}B_{10}H_9OH)(DMF)]$*DMF (Рис.4.3.4), где анион $[2\text{-}B_{10}H_9OH]^-$ выступает в роли лиганда.

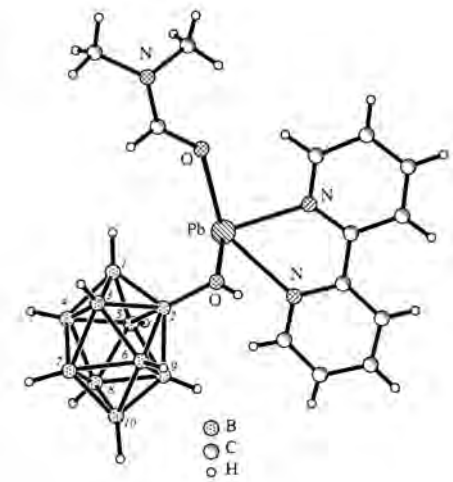


Рис. 4.3.4. Строение комплекса (Pb(bipy)$[2\text{-}B_{10}H_9OH)(DMF)]$*DMF по данным РСА [11].

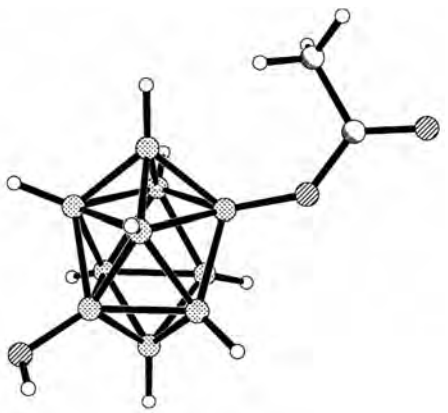


Рис. 4.3.5. Строение комплекса $[2,7\text{-}B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$ по данным РСА [16].

В работе [16] удалось получить бифункциональные производные *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2,7\text{-}B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$, содержащие одновременно гидроксильные и карбоксилатные группы.

Данные процессы основаны на неполном гидролизе водно-спиртовым раствором щёлочи, диацетатного производного $[2,7\text{-}B_{10}H_8(OC(O)CH_3)_2]^{2-}$ [16].

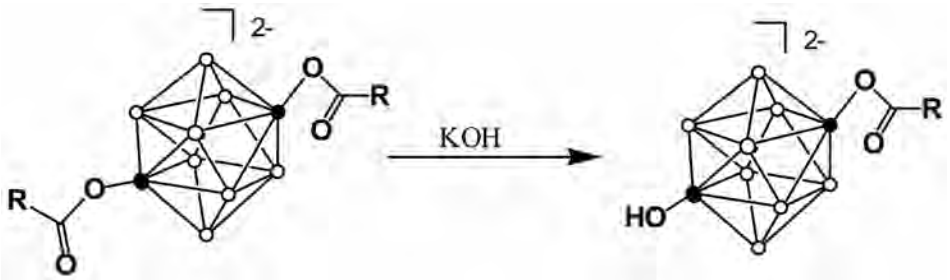


Рис. 4.3.6. Схема получения $[2,7\text{-}B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$[16].

Также на основе щелочного гидролиза дизамещённого карбоксониевого производного $[2,6\text{-}B_{10}H_8O_2CR]^-$ был выделен и охарактеризован изомерный продукт $[2,6\text{-}B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$[16].

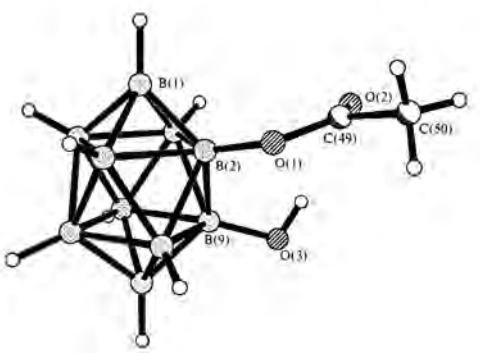


Рис. 4.3.7. Строение комплекса $[2,6\text{-}B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$ по данным РСА [16].

В работе [17] было описано взаимодействие ароматических ацилхлоридов с $Na_2[B_{12}H_{12}]$ в кипящем ацетоне, в результате которого после обработки водой образуется 1-гидрокси-2-ацил-клозо-додекаборат $[1\text{-}HO\text{-}2\text{-}ArCOB_{12}H_{10}]^{2-}$, с выходом около 70%. Тогда как реакция с алифатическими ацилхлоридами в кипящем ацетоне приводит к смеси ацилированного продукта и моногидроксипроизводного, при комнатной температуре .

Подобный класс производных получается через образование циклического четырёхчленного карбоксониевого производного.

Гидроксипроизводные *клозо*-боратных анионов могут выступать как перспективные синтоны для дальнейшей модификации [18]. В работе [19] были изучены реакции алкилирования и ацилирования моногидроксипроизводного $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$.

В случае *клозо*-декаборатного аниона подходы к функционализации гидроксипроизводных изучены гораздо в меньшей степени. Так, в работе [14] были предложены подходы к получению алкоксипроивзодных *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций алкилирования моногидрокси-производных.

Додекагидрокси-*клозо*-додекаборатный анион $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ может быть получен с хорошим выходом в виде цезиевой соли простым нагре-

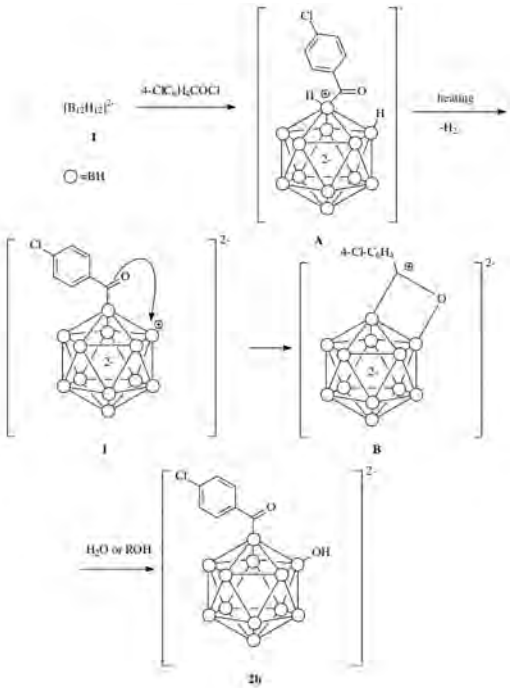


Рис. 4.3.8. Схема получения $[1\text{-HO-2-ArCOB}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$.

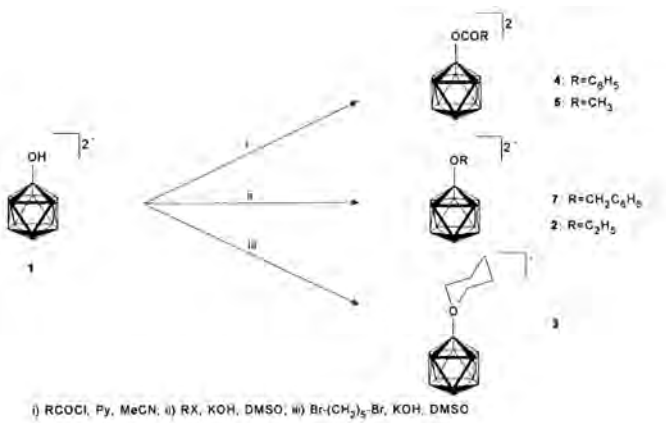


Рис. 4.3.9. Реакции алкилирования и ацилирования аниона$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$[19].

ванием *клозо*-додекабората цезия в избытке 30% перекиси водорода при температуре кипения. Кипячение аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с 30% раствором перекиси водорода в течение 13 дней приводит к исчерпывающему замещению атома водорода на гидроксильные группы и образованию аниона $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$[20].

Реакция может контролироваться при помощи ^{11}B ЯМР спектроскопии: в спектре появляется сигнал при -17.1 мд, присутствующий в виде синглета в полностью замещённом анионе, что указывает на икосаэдрическую сим-

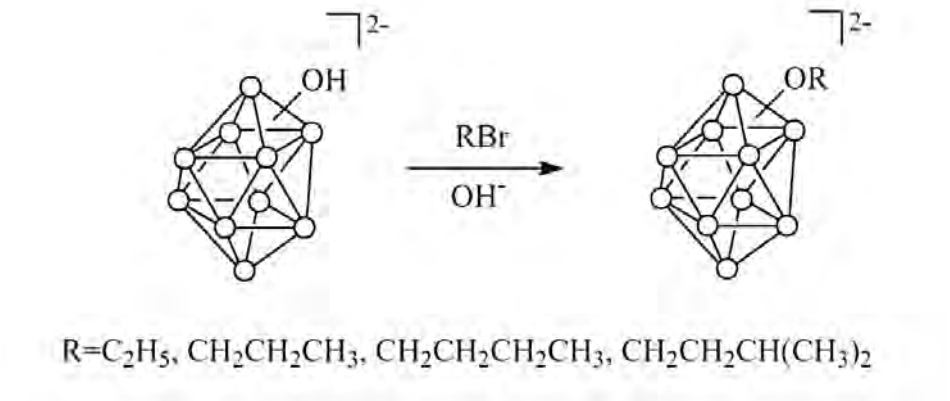


Рис. 4.3.9. Реакции алкилирования и ацилирования аниона$[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$[19].

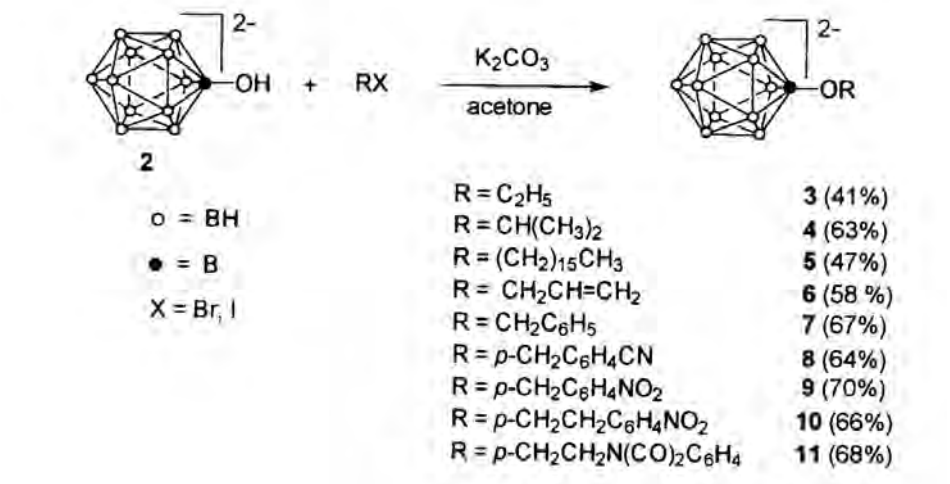


Рис. 4.3.11. Реакции алкилирования аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$.

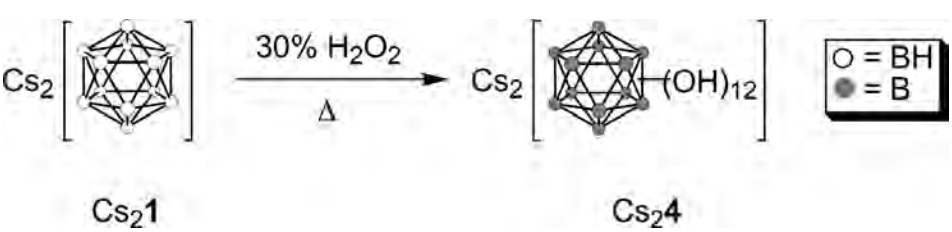
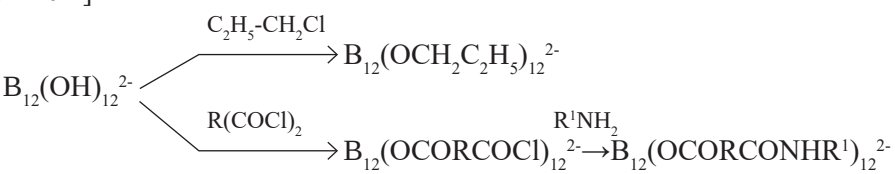


Рис. 4.3.12. Схема получения $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ [20]

метрию продукта. В ИК спектрах полностью замещённого продукта отсутствуют полосы поглощения, характерные для B-H связей, а в масс-спектре появляется пик, соответствующий $[HB_{12}(OH)_{12}]^-$. Попытки получить ЯМР спектры для гидроксильных групп $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ при комнатной температуре не привели к успеху вследствие быстрого обмена протонами. Даже в случае получения спектра в неводных условиях (как в случае $(Bu_4N)_2[B_{12}(OH)_{12}]$ в сухом CD_3CN) единственные сигналы, регистрируемые в спектре, – это сигналы от катиона, что указывает на то, что внутримолекулярный обмен прото нами очень быстр, и атомы водорода гидроксильных групп не проявляются в спектре.

Анион $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ может также образовываться по реакции монокарбоксилато-производных $[B_{12}H_{11}CO_2H]^{2-}$ и перекиси водорода. Соль $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}]$ может быть очищена перекристаллизацией из воды. При добавлении хлоридов щелочных металлов ACl (A = Li, Na, K, Rb) к тёплому раствору $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}]$ количественно осаждаются соответствующие соли $A_2[B_{12}(OH)_{12}]$. Соли аммония осаждаются при добавлении соляной кислоты и хлорида аммония, соответственно. Группа солей, указанная выше, проявляет низкую растворимость в воде, которая уменьшается с уменьшением радиуса катиона. Исключение составляет соль лития $Li_2[B_{12}(OH)_{12}]$, её растворимость лежит между растворимостью калиевой соли и соли рубидия. Соли аниона $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ на данный момент являются единственными солями, которые образуют малорастворимые соединения со всеми катионами щелочных металлов. Очевидно, энтальпия гидратации ионов недостаточна для компенсации высокой энергии кристаллической решётки плотно упакованных атомов в полученных солях, что было обнаружено методом РСА.

Процесс гидроксилирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ протекает региоселективно, как и подобает ароматическим системам [20в]. При образовании дизамещённых $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$ образуются 1,2- и 1,7-изомеры, причём 1,7-изомер в большинстве случаев преобладает. Выделены и другие изомеры в этих системах [9а]. Полученный Хоторном $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$, который он назвал клозомером, (как и другие полностью замещённые соединения со связью B-O) очень реакционноспособен [20а]. Реакционная способность клозомера основана на нуклеофильности BOH групп [20г-20ж].



Региоселективность в реакциях замещения *экзо*-полиэдрических групп B-H на B-O группы свойственна аниону $B_{10}H_{10}^{2-}$ [20з, 20и]:

$B_{10}H_{10}^{2-} + nRCOOH \rightarrow B_{10}H_{10-n}(OCOR)_n^{2-} + nH_2$

$B_{10}H_{10-n}(OCOR)_n^{2-} + nOH^- \rightarrow B_{10}H_{10-n}(OH)_n^{2-} + nRCOO^-$

В реакциях замещения в анионах в $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ региоселективность проявляется по-разному вследствие различного распределения элек-

тронной плотности – равномерной в $B_{12}H_{12}^{2-}$ и неравномерной, что видно из рис. 4.3.11. и 4.3.12 [47-48]. Следует отметить, что региоселективность реакций замещения в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$, имеющем различные по реакционной способности центры (апикальные и экваториальные), отличается от последовательности реакций замещения в высокосимметричном $B_{12}H_{12}^{2-}$ [59]. Проблемы синтеза производных $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ со связями B-O относятся также и к реакциям с карбоновыми кислотами [20г, 20к]:

$B_{12}H_{12}^{2-} + nRCOOH \rightarrow B_{12}H_{12-n}(OCOR)_n^{2-} + nH_2$

Клозомер [*клозо*- $B_{12}(OH)_{12}]_n^{2-}$ весьма реакционноспособен и, по существу, открывает новую главу в химии полиэдрических боратов из-за их важных приложений в биомедицине, материаловедении, нанотехнологии и т. п., например:

$$B_{12}(OH)_{12}^{2-} \xrightarrow{R} B_{12}(OR)_{12}^{2-}$$

Основополагающий вклад в эту область внесли M.F. Hawthorne и сотр., которые рассматривали этот класс соединений как interface между химией бора и углерода.

Особый интерес представляет исчерпывающее алкилирование аниона $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ для разработки дендримеров, которые могут быть весьма перспективными веществами для БНЗТ [21–23].

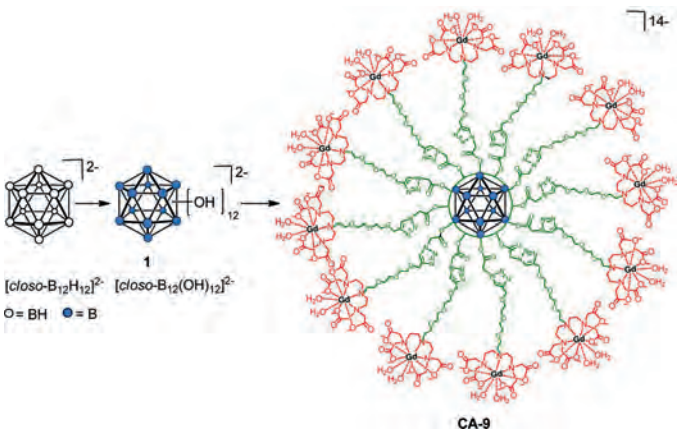


Рис. 4.3.13. Подход к получению дендримеров на основе $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$[22].

Гидроксипроизводные $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]$ могут вступать в реакции конденсации с различными кремнийорганическими сшивающими агентами общего вида $Si(R_2)Cl_2$. Было исследовано влияние природы заместителя при атоме кремния и условий проведения реакций на состав образующихся продуктов. Однако, несмотря на варьирование условий, степень олигомеризации не превысила n=2.

Процесс конденсации гидроксипроизводным $[B_{10}H_{10-n}(OH)n]^{2-}$ и кремнийсодержащими органическими соединениями проводился при температуре 60 ºC, в качестве основания использовался Et_3N (схема 4).

Для контроля за ходом реакции и для подтверждения структуры полученных олигомеров использовались ИК-, ЯМР-спектроскопия и ESI-MS-спектрометрия. Так, в ИК-спектрах полученных олигомеров по сравнению с

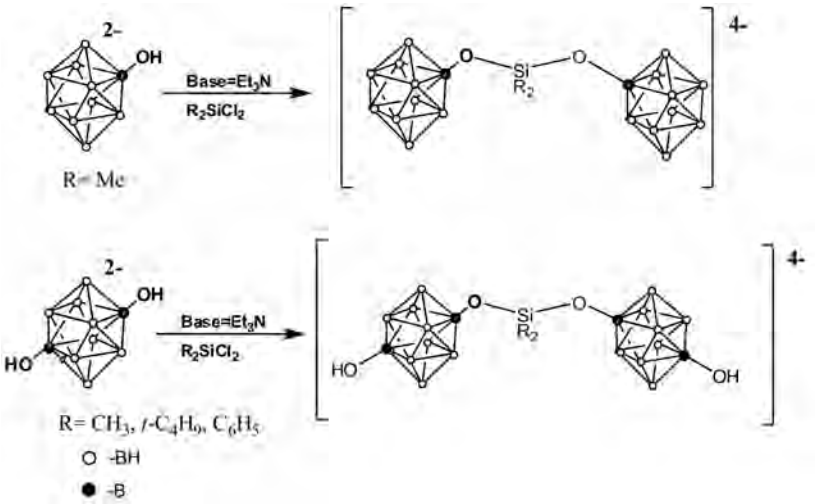


Рис. 4.3.14. Реакции силирования аниона$[B_{10}H_9OH]^{2-}$

гидроксипроизводными исчезала валентная полоса с валентными колебаниями связи ОН при 3660-3680 $см^{-1}$ и появлялся сигнал при 1055 см-1, соответствующий валентному колебанию связи Si-O. Общий вид ЯМР 11B спектров, характерный для гидроксипроизводных, сохраняется и для димеров $[(2,7\text{-}B_{10}H_8(OH)_2OSi(R)_2]^{4-}$. Однако наблюдается общий сдвиг спектра в слабое поле. В спектре ЯМР 1H исчезает сигнал от гидрокильных протонов ОН группы кластеров, и появляются сигналы от протонов кремнийорганической функции.

По данным ESI масс-спектрометрии, степень олигомеризации равна двум. Варьирование природы заместителя при атоме кремния не влияет на степень олигомеризации, но в случае объёмных алкильных и арильных групп выход целевых продуктов снижается. Вероятно, отсутствие продуктов с более высокой молекулярной массой вызывается электростатическими и стерическими факторами.

Таким образом, в данной работе была разработана трёхстадийная методика синтеза борсодержащих силоксанов. На первой стадии осуществляется синтез ацильных и карбоксониевых производных клозо-декаборатного аниона. При этом ацильные и карбоксониевые производные могут взаимно превращаться друг в друга. На следующей стадии, в условиях щелочного гидролиза, под действием гидразина производные клозо-декаборатного аниона с карбоновыми кислотами превращаются в гидрокси-клозо-декабораты $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ (n=1,2). На последней стадии происходит реакция конденсации между галогенсила и гидрокси-клозо-декаборатами. Степень олигомеризации в полученных силоксанах равна двум.

Как известно из литературных данных, синтез первого оксониевого производного для полиэдрических гидридов бора датируется 1969 г., когда были получены два изомерных производных тетраметиленоксония в реакции исходного аниона 7,8-дикарба-нидоундекабората с $FeCl_3$ в тетрагидрофуране [25].

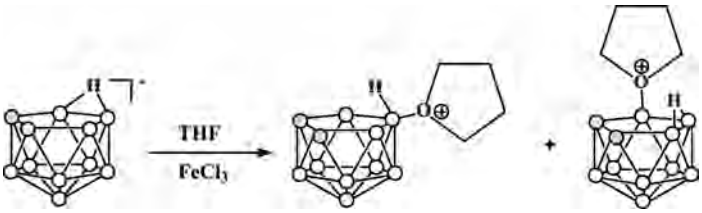


Рис. 4.3.15. Схема получения оксониевых производных нидо-карборанов.

Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми циклическими эфирами в присутствии CF_3COOH приводит к образованию соответствующих монозамещённых оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона [5, 26, 27]. При этом продукты с более высокой степенью замещения не наблюдались ни при увеличении количества трифторуксусной кислоты, ни при увеличении времени синтеза. При этом данный метод получения оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона характеризуется образованием наряду с целевыми веществами карбоксилатного продукта общего вида $[B_{10}H_9OC(O)CF_3]^{2-}$.

Использование в качестве стартового борсодержащего синтона аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ позволяет избежать образования побочных продуктов и открывает возможность получать монозамещённые оксониевые производные с практически количественными выходами [28].

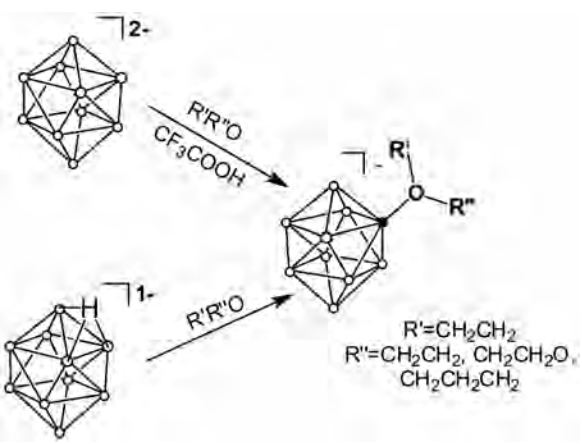


Рис. 4.3.16. Схема получения монозамещённых оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9(OR'R'')]^-$.

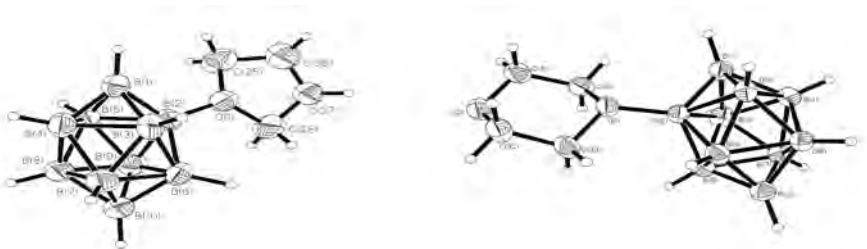


Рис. 4.3.17. Структура анионов $[2–B_{10}H_9(OC_4H_8)]^-$ и $[2–B_{10}H_9(O(C_2H_4)_2O)]^-$ [28].

Иной подход к получению монозамещённых оксониевых производных основан на взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона с виниловыми эфирами в присутствии трифторуксусной кислоты CF_3COOH [8, 29]. Однако данный метод характеризуется меньшими выходами по сравнению с описанными выше, так как данный процесс сопровождается побочными реакциями полимеризации виниловых эфиров.

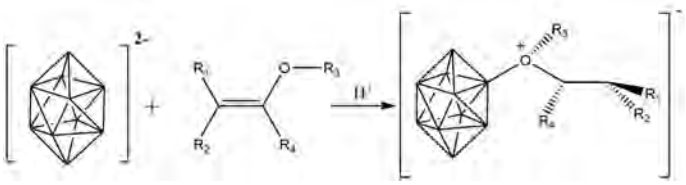


Рис. 4.3.18. Схема взаимодействия клозо-декаборатного аниона с виниловыми эфирами в присутствии CF_3COOH [29].

Для получения дизамещённых оксониевых производных $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ в качестве электрофильных индукторов использовались $AlCl_3$ [30] и безводный HCl [31, 32]. Приведённые подходы имеют ряд недостатков. Так, в случае использования хлорида алюминия требуется большой избыток индуктора, что приводит к снижению выхода целевых оксониевых производных, за счёт протекания побочных процессов раскрытия *клозо*-боратного остова. В случае использования безводного HCl в реакционную смесь вводится большой избыток индуктора, что также может приводить к образованию *нидо*-боранов. Также стоит отметить, что в приведённых работах региоизомерный состав образующихся дизамещённых продуктов в данных работах не устанавливался.

В работе [30] были описаны основные стадии процесса получения дизамещённых производных, на примере взаимодействия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с циклическими эфирами в присутствии $AlCl_3$. На первой стадии образуется аддукт $[B_{10}H_{10}(AlCl_3)_2]^{2-}$. Затем происходят введение первого нуклеофила и одновременное элиминирование частицы $[AlHCl_3]^-$ с образованием $[B_{10}H_9(OR_1R_2)(AlCl_3)]$. Наконец происходит отрыв ещё одной частицы $[AlHCl_3]^-$ с образованием дизамещённого оксониевого производного общего вида $[B_{10}H_8(OR_1R_2)_2]$.

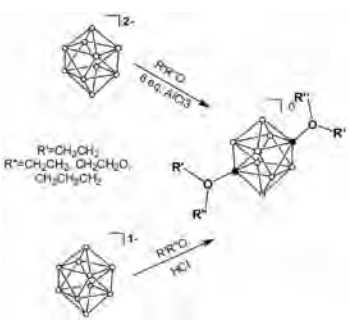


Рис. 4.3.19. Схема получения дизамещённых оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_8(OR_1R_2)_2]$.

Как кислоты Льюиса, так и кислоты Бронстеда были использованы для синтеза оксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона. Первоначально был проведён синтез $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]^-$ и $[B_{12}H_{11}O(CH_2CH_2)_2O]$- по реакции аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с BF_3-OEt_2 в среде соответствующих циклических эфиров [33]. Более удобный метод, включающий реакцию исходного *клозо*-додекабората с хлористым водородом в 1,4-диоксане в присутствии $NaBF_4$, был недавно предложен для синтеза диоксанового производного [34].

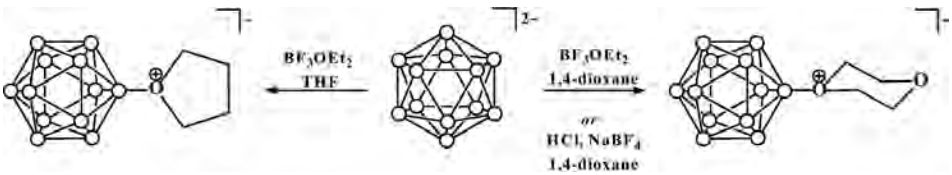


Рис. 4.3.20. Схема получения оксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона.

Аналогичное диэтилоксониевое производное $[B_{12}H_{11}OEt_2]^-$ было получено в реакции исходного *клозо*-додекабората анионоа с хлоридом нитробензоила в диэтиловом эфире, протекающей по механизму EINS. Аналогичный подход может быть применён к замещённым *клозо*-додекаборатам. Так, реакции протонированной формы $[B_{12}H_{11}NHBz_2]^-$ с тетрагидрофураном и 1,4-диоксаном дали соответствующие оксониевые производные.

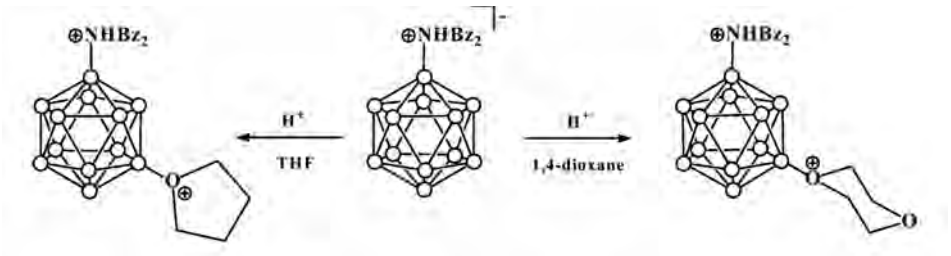


Рис. 4.3.20. Схема получения оксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона.

Второй подход к синтезу циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора включает введение гидроксильной группы в качестве основного заместителя с последующим её алкилированием соответствующими дигалогеналка. До сих пор этот подход был реализован только однажды для синтеза пентаметиленоксониевого производного *клозо*-додекаборатного аниона. Следует отметить, что образование оксониевых производных происходит только в случае дигалогеналканов. Реакции с моногалогеалканами приводят к образованию соответствующих алкоксипроизводных, даже в присутствии огромного избытка алкилирующего вещества [19]. Этот подход более трудоёмкий и длительный, но может быть использован для синтеза других изомеров оксониевых производных, которые не могут быть получены по EINS.

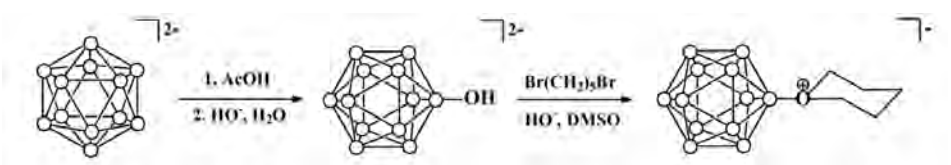


Рис. 4.3.22. Схема получения оксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона из гидрокси-производного.

Интересный подход к получению бифункционального производного предложен в работе [35]. На основе взаимодействия $[1\text{-}B_{12}H_{11}I]^{2-}$ с 1,4-диоксаном в присутствии HBF_4 образуется $[1,7\text{-}B_{12}H_{11}I(Diox)]^-$ региоселективно с хорошим выходом. Приготовленное соединение является первым представителем додекаборатного аниона, где два реакционных центра: диоксониевый заместитель для нуклеофильного замещения и йод для различных реакций кросс-сочетания. Изучение этих двух путей модификации в настоящее время проводится.

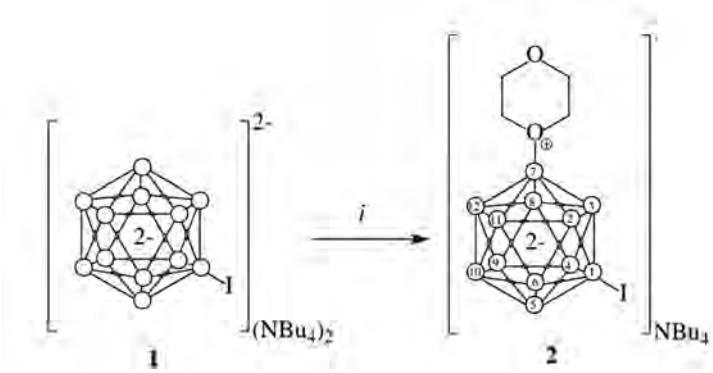


Рис. 4.3.23. Схема получения $[1,7\text{-}B_{12}H_{11}I(Diox)]^-$

Использование в качестве электрофильного индуктора трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H с соотношением 1:2 приводит к образованию *клозо*-декаборана $[B_{10}H_{12}]$ [36]. В $^{11}B\text{-}\{^1H\}$ ЯМР спектре данного соединения присутствовал только один сигнал в сильном поле при -21.9 м.д. Подобное объединение сигналов от экваториальных и апикальных позиций можно также как и в случае с анионом $[B_{10}H_{11}]^-$ объяснить магнитной эквивалентностью атомов бора в борном кластере при его протонировании. Данный вид спектра соответствует координации двух H^+ по противоположным экваториальным поясам. Образование подобных зарядопониженных комплексов общего вида $[B_{10}H_{10}E_2]^0$ было уже описано в литературе, в частности были описаны свойства $[B_{10}H_{10}(AlCl_3)_2]^0$ [30]. Благодаря наличию двух координированных H^+ данная молекула способна к отщеплению двух эквивалентов молекулы водорода, что позволяет получать производные общего вида $[B_{10}H_8(Nu)_2]^0$. Из-за отсутствия дополнительного количества трифторметансульфоновой кислоты раскрытие *клозо*-остова аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

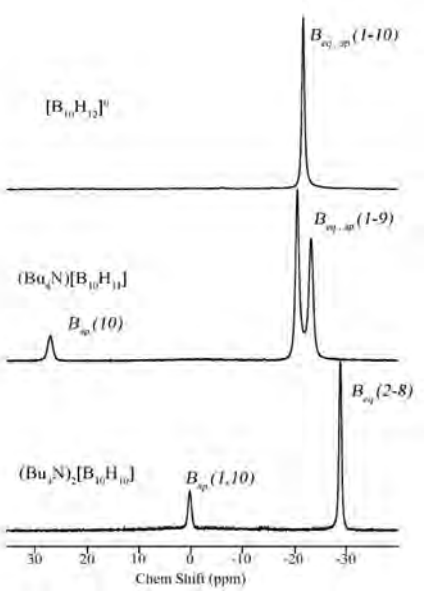


Рис. 4.3.24. Спектры ЯМР $^{11}B\text{-}\{^1H\}$ анионов $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$, $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$, $[B_{10}H_{12}]$.

не происходило и *нидо*-декабораны не образовывались. $[B_{10}H_{12}]^0$ медленно реагирует с CH_2Cl_2, давая различные хлорзамещённые *нидо*-бораны.

Синтез дизамещённых оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ (R'= CH_2CH_2, R''= OCH_2CH_2, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3) проводился в среде соответствующего эфира, при нагревании порядка 70° С. Стоит отметить, что образование оксониевых производных может происходить при комнатной температуре, но за гораздо большее (несколько дней) время. В случае дизамещённых оксониевых производных возможно образование двух регио-изомеров с различным положением заместителей в экваториальных поясах.

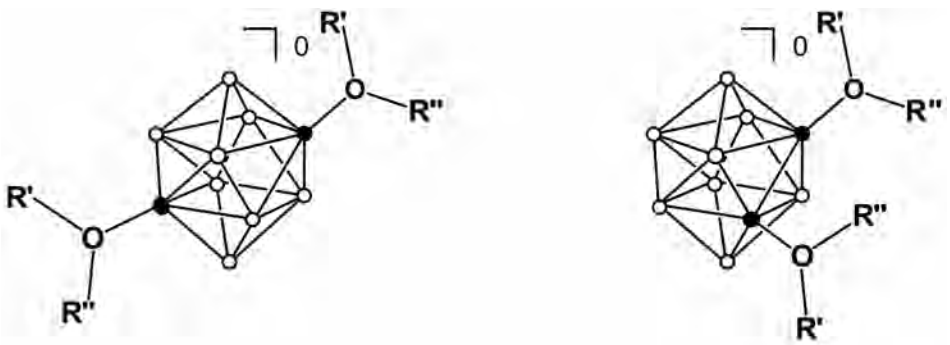


Рис. 4.3.25. Строение 2,7- и 2,6-региоизомеров $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]$.

На основе данных ^{11}B ЯМР спектроскопии удалось различить эти региоизомеры и определить соотношение в реакционной смеси. Было обнаружено образование двух регио-изомеров 2,6- и [2,7- $B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ с соотношением 1:4. Так в ^{11}B ЯМР спектре соединения $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]^0$ присутствует группа сигналов от двух региоизомеров. В спектре 2,7-изомера присутствует 5 сигналов. Сигнал с интегральной интенсивностью I = 2 при 7.9 м. д. соответствует двум атомам бора в замещённых позициях. Сигнал при -7.0 м.д. соответствует атомам бора, находящимся в апикальных позициях. Сигналы при -17.5 м. д., -26.9 м. д. и -33.9 м. д. соответствуют атомам бора, находящимся в незамещённых экваториальных позициях.

^{11}B ЯМР спектр 2,6-дизамещённого оксониевого производного также имеет 5 сигналов. Сигнал при 1.9 м. д. соответствует атомам бора, находящимся в апикальных позициях. Сигнал при 0.8 м. д. соответствует двум атомам бора в замещённых позициях, который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия. Сигналы при -14.0 м. д., -27.1 м. д. и -29.5 м. д. соответствуют атомам бора, находящимся в остальных экваториальных позициях. В ^{1}H ЯМР спектре исчезают сигналы, относящиеся к протонам тетрабутиламмонийного катиона, и появляются сигналы, относящиеся к протонам оксониевого заместителя. В ^{1}H ЯМР спектре соединения $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]^0$ присутствуют 2 триплета (4.70 м.д. и 4.21 м. д.) от двух CH_2 групп 2,7-изомера, и два триплета (4.55 м. д. и 4.00 м. д.) минорного 2,6-изомера.

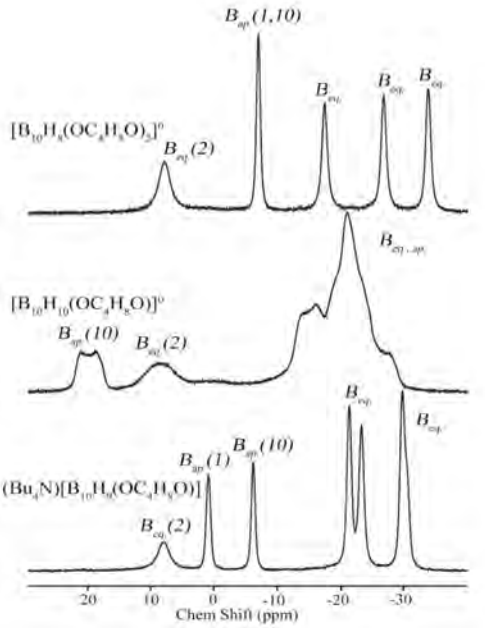


Рис. 4.3.26. Спектры ЯМР ^{11}B-{^1H} $(Bu_4N)[B_{10}H_9(OC_4H_8O)]^-$, $[B_{10}H_9(OC_4H_8O)^*H]$, $[B_{10}H_8(OC_4H_8O)_2]$.

Разделение двух региоизомеров является сложной задачей. Хроматографическое разделение изомеров оказалось неэффективным из-за приблизительно равных времён удерживания 2,6- и 2,7-региозомеров, поэтому оказалось возможным только уменьшить количество 2,6-изомера в исходной смеси. На наш взгляд, в зависимости от дальнейшей цели использования оксониевых производных (например, в синтезе борсодержащих полимеров) разделение региоизомеров не всегда обязательно. Однако кристаллизацией из этанольного раствора можно получить кристаллы 2,7-изомеров соединений $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]^0$ и $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]^0$

Был также предложен альтернативный подход к синтезу дизамещённых оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. В данном случае монозамещённые оксониевые производные были использованы в качестве стартовых веществ. Этот метод особенно удобен для синтеза гетеро-замещённых боранов, например $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)\ (OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)]$. Первоначально, при протонировании в отсутствии нагревания образуется *клозо*-борат общей формулы $[B_{10}H_{10}OR'R'']^0$. Подобные производные, содержащие не только органический заместитель, но также и электрофил, локализованный на противоположном экваториальном поясе были уже описаны в литературе [27, 37, 38]. В качестве электрофилов использовались галогениды металлов. Затем после нагревания образуются дизамещённые оксониевые производные. Соотношение региоизомеров полученной смеси составляет 1:4.

Существенным недостатком описанных ранее методов является то, что при использовании в качестве стартового борсодержащего синтона тетрабутиламмониевой соли *клозо*-декаборатного аниона $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ наряду с

целевым дизамещённым оксониевым производным *клозо*-декаборатного аниона образуется $CF_3SO_3(Bu_4N)$, от которого целевое соединение необходимо отделять колоночной хроматографией. Поэтому было предложено использовать цезиевую соль *клозо*-декаборатного аниона в качестве стартового вещества. В этом случае CF_3SO_3Cs выпадал в осадок, а полученный раствор после фильтрования содержит только целевое соединение. В качестве модельной реакции использовалось взаимодействие $Cs_2[B_{10}H_{10}]$ с тетрагидрофураном.

Взаимодействие *клозо*-боратного аниона с циклическими эфирами в присутствии двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты имеет несколько последовательных стадий. На первой стадии образуется дипротонированный декаборан $[B_{10}H_{12}]^0$. В соответствии с механизмом EINS (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение) следующая стадия должна включать отщепление молекулы водорода и образование интермедиата $[B_{10}H_{10}]^0$. Данный интермедиат очень реакционноспособен из-за наличия вакантной орбитали на одном из атомов бора и немедленно реагирует с молекулой циклического эфира, образуя $[B_{10}H_{10}OR'R"]^0$ (R'= CH_2CH_2, R"= OCH_2CH_2, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3). Затем должно происходить отщепление второй молекулы водорода и образование дизамещенного оксониевого производного *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_8(OR'R")_2]^0$.

Оксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона способны вступать в реакции раскрытия *экзо*-полиэдрических циклических заместителей при взаимодействии с нуклеофильными реагентами [6, 26, 39]. При этом образуются соединения, содержащие пендантную функциональную группу.

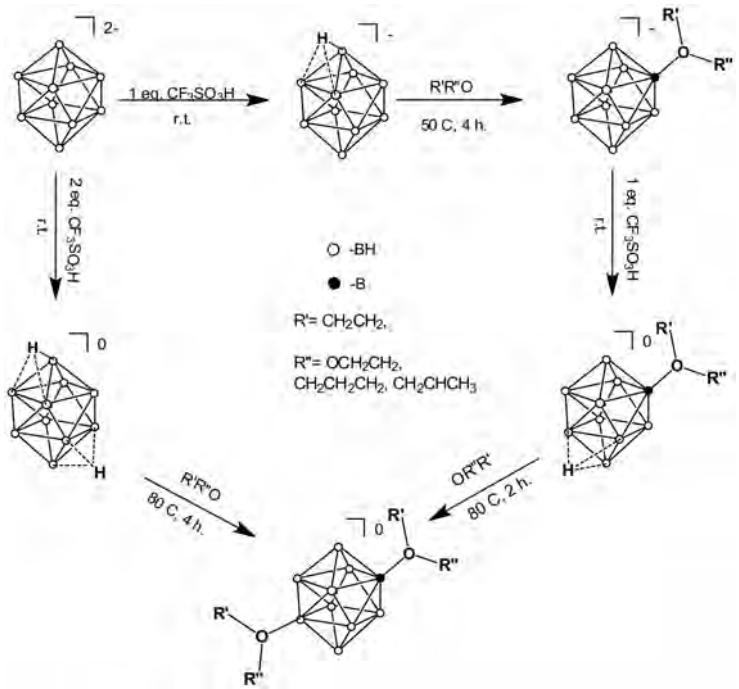


Рис. 4.3.27. Получение дизамещённых оксониевых производных общего вида $[B_{10}H_8(OR'R")_2]^0$.

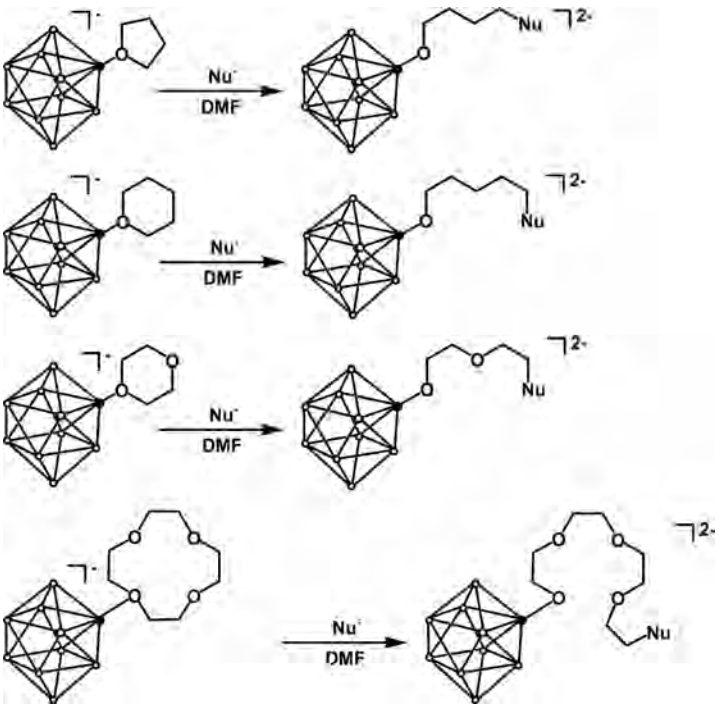


Рис. 4.3.28. Схема взаимодействия с нуклеофильными агентами оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона [8].

В качестве нуклеофильных реагентов могут быть использованы разнообразные нейтральные и отрицательно заряженные нуклеофилы [40, 41].

В качестве циклических заместителей могут использоваться как циклы с одним гетероатомом, так и «большие» циклические молекулы, например краун-эфиры [29, 42]. Данное обстоятельство открывает возможность для последующей модификации заместителей, позволяя варьировать длину пендантной цепочки, а также тип и число донорных атомов в заместителе.

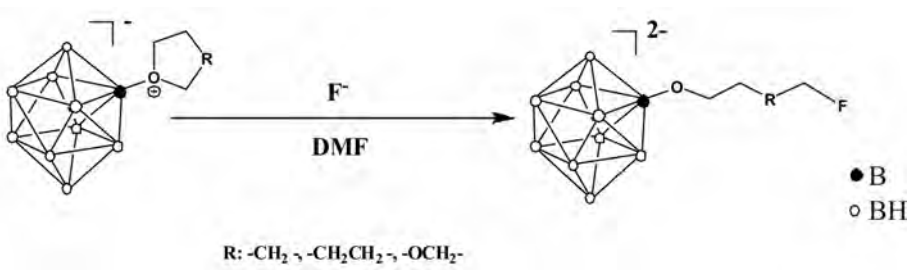


Рис. 4.3.29. Схема взаимодействия оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с фторид-ионом [8].

В качестве нуклеофилов могут быть использованы нейтральные нуклеофильные регенты в протонных полярных растворителях: аммиак (в H_2O), первичные, вторичные, третичные амины (в спиртах) [4, 5, 43–45].

При использовании в качестве нуклеофилов галогенид-ионов раскрытие цикла происходит в очень незначительной степени из-за обратимости процесса [29]. Только при использовании фторид-иона в диметилсульфоксиде удаётся провести реакцию раскрытия оксониевого заместителя с приемлемым выходом.

В случае взаимодействия тетрагидрофуранового производного *клозо*-декаборатного с сильными нуклеофилами (RLi, SH^-, I^-, и т. п. в диметилсульфоксиде и диметилформамиде) образуется сложная смесь продуктов *ипсо*-замещения *экзо*-полиэдрического заместителя на нуклеофил и молекулу растворителя. В отдельных случаях (если нуклеофил обладает восстановительными свойствами, например SH^-) происходит образование исходного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ [29, 46].

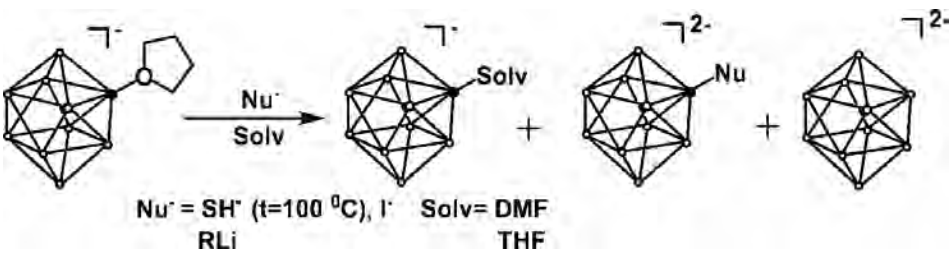


Рис. 4.3.30. Схема взаимодействия $[B_{10}H_9(OC_4H_8)]^-$ с нуклеофилами [8].

Использование различных С-нуклеофилов позволяет получать продукты на основе производных малоновой кислоты, замещённых ацетиленов и ортомуравьиного эфира [46].

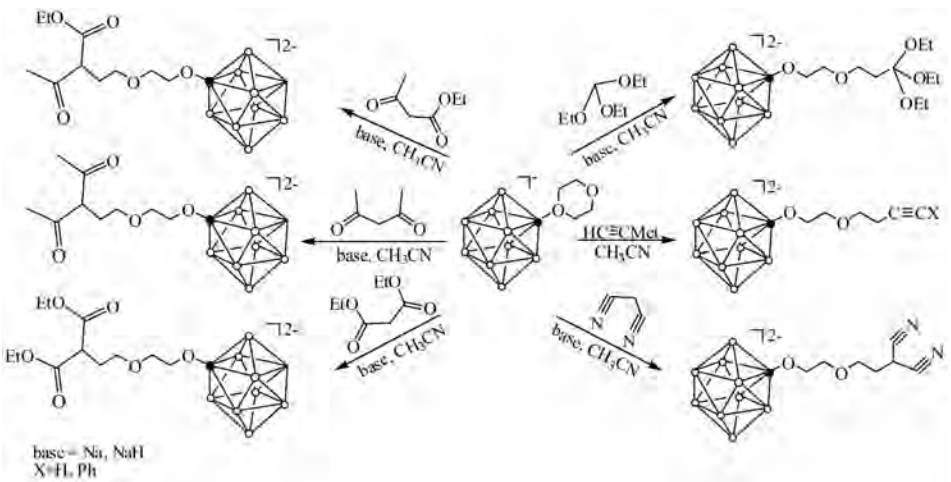


Рис. 4.3.31. Схема взаимодействия оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с С-нуклеофилами.

На данный момент разработано несколько подходов к функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе получения карбоксилатных и карбоксониевых производных с различной степенью замещения и региоизомерией.

Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами приводит к образованию производных общего вида $[B_{10}H_{10-n}(OC(O)R)_n]^{2-}$ n=1-4 [11].

$$[B_{10}H_{10}]^{2-} + n\,RCOOH \longrightarrow [B_{10}H_{10-n}(OCOR)_n]^{2-} + n\,H_2$$

Процесс замещения атомов водорода на *экзо*-полиэдрические карбоксилатные группы имеет региоселективный характер. На четырёх установленных ступенях (в различных температурных интервалах) образуется только по одному из всех возможных региоизомеров [11]. По мере роста температуры синтеза происходит последовательное образование моно-, ди-, три- и тетразамещеённых продуктов с выходами 89–92%.

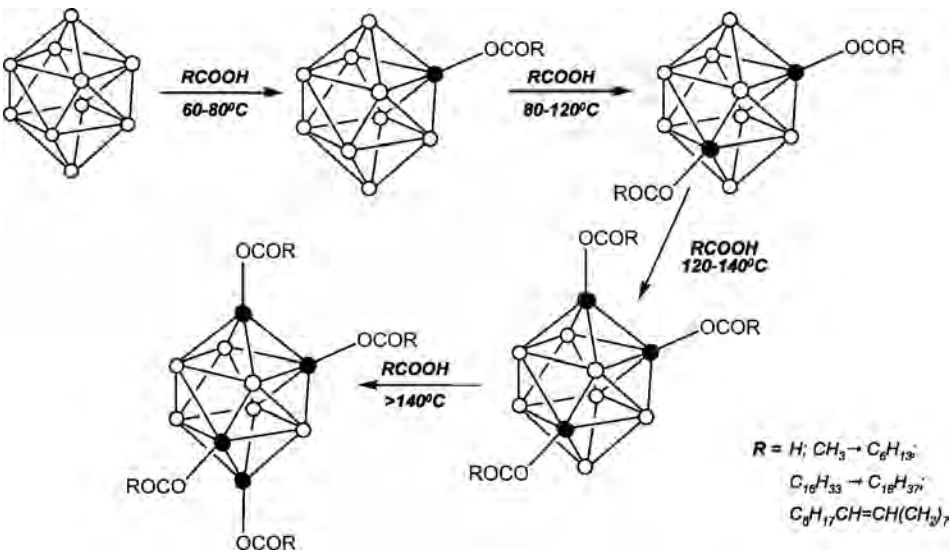


Рис. 4.3.32. Синтез карбоксилат-*клозо*-декаборатов (оптические изомеры не показаны); для R = H, CH_3 реализуются только 2 первые стадии [11].

На первой стадии в температурном интервале 60-80°C образуется монозамещённое карбоксилатное производное. При этом первоначальная нуклеофильная атака осуществляется в экваториальную позицию с образованием 2-ацилокси-*клозо*-декабората $[B_{10}H_{10-n}(OC(O)R)_n]^{2-}$. Данный процесс имеет EINS-механизм и был исследован на примере взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона и муравьиной кислоты HCOOH [47]. Первоначально, в отсутствие нагревания происходит образование ассоциатов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$*HCOOH. Кислотный остаток $HCOO^-$ элиминируется, и образуется анион $[B_{10}H_{11}]^-$. При повышении температуры происходит отрыв молекулы водорода и образование интермедиата $[B_{10}H_9]^-$. Образующийся интермедиат является неустойчивым и немедленно взаимодействует с формиат-ионом с образованием $[B_{10}H_9(OC(O)H)]^{2-}$[47].

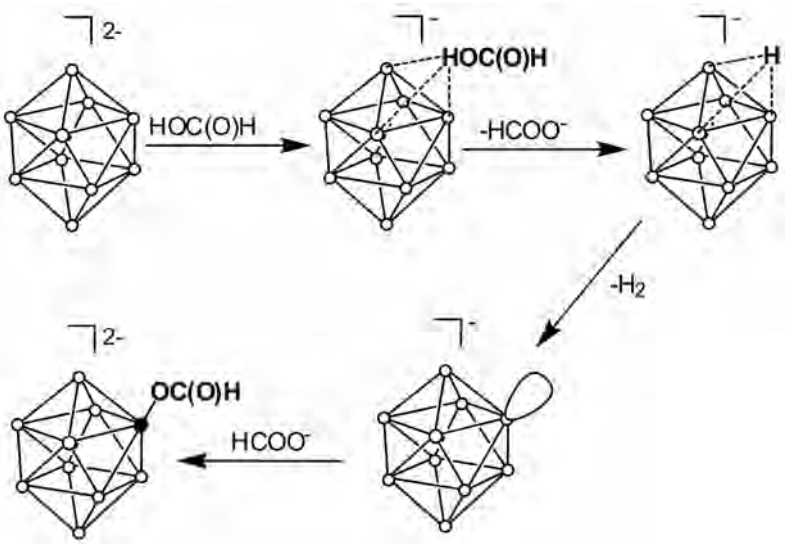


Рис.4.3.33. Механизм образования $[B_{10}H_9(OC(O)H)]^{2-}$.

Введение второго карбоксилатного заместителя происходит в температурном интервале 80-120°C. Замещение происходит в соседний, к уже введённой функциональной группе, экваториальный пояс с образованием 2,7(8)-изомера.

Точное строение продуктов первой и второй ступеней замещения *клозо*-декаборатного аниона было установлено методом РСА на примере комплексов свинца (II).

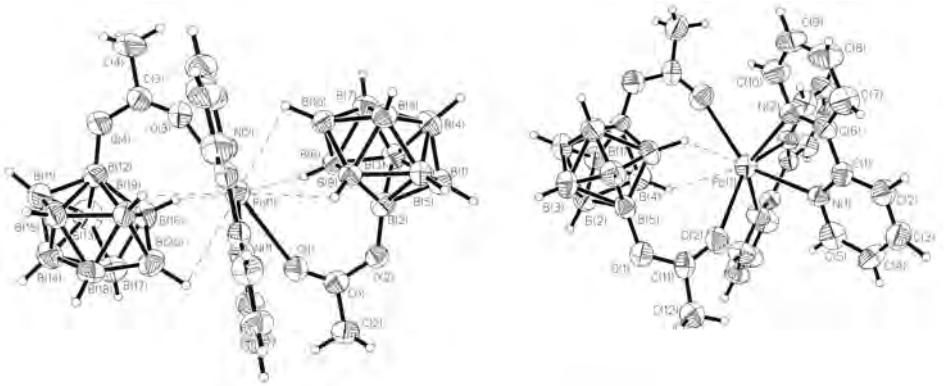


Рис.4.3.34. Фрагменты кристаллических структур $(Ph_4P)_2[Pb(bipy)(B_{10}H_9(OC(O)CH_3))_2]$ и $[Pb(bipy)_2(B_{10}H_8(OC(O)CH_3))_2]$ [11].

При увеличении температуры реакции выше 120°C удаётся заместить также и апикальные вершины аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, полное замещение апикальных позиций с введением четвёртого заместителя приводит к образованию 1,2,7,10-тетраацилокси-гексагидро-*клозо*-декаборатного аниона. Протекание дальнейшего замещения невозможно из-за низкой устойчивости обра-

зующихся четырёхзамещённых производных при высоких температурах. Нагревание растворов замещённых карбоксилатов в карбоновых кислотах (> 140-170 ^{0}C) приводит к их полному окислению. На рис. 4.3.33 приведена схема региоселективного нуклеофильного замещения в $B_{10}H_{10}^{2-}$ при реакции с карбоновыми кислотами.

В карбоксилатных производных *экзо*-полиэдрический заместитель присоединяется к *клозо*-боратному остову по гидроксильному атому кислорода. В случае карбоксониевых производных заместитель присоединяется по карбонильному атому кислорода с образованием зарядопониженной системы. Стоит отметить, что подобные карбоксониевые производные впервые наблюдались в случае бис-(1,2-дикарболлидо)-3-кобальтата(1-) на основе взаимодействия данного кластера с карбоновыми кислотами в присутствии серной кислоты [48].

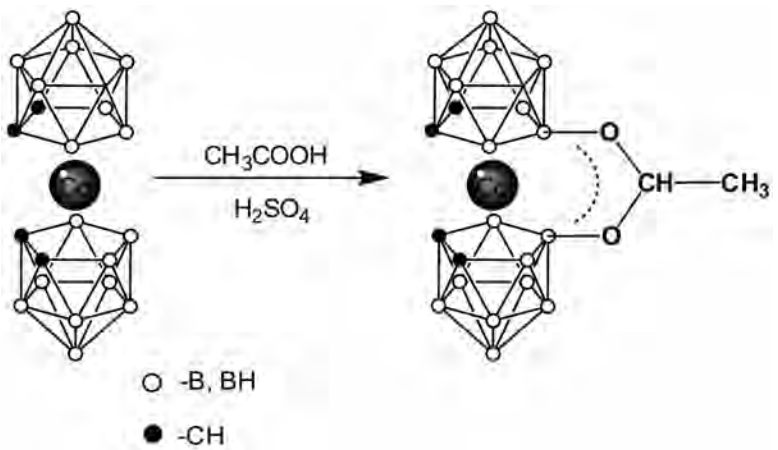


Рис. 4.3.35. Схема получения карбоксониевых производных бис-(1,2-дикарболлидо)-3-кобальт(1-)ата.

В случае взаимодействия тетрафенилфосфониевых и тетрафениларсониевых солей *клозо*-декаборатного аниона с уксусной кислотой CH_3COOH наблюдается образование карбоксониевого производного *клозо*-декаборатного аниона [16, 49] Выход целевого продукта составляет 15%.

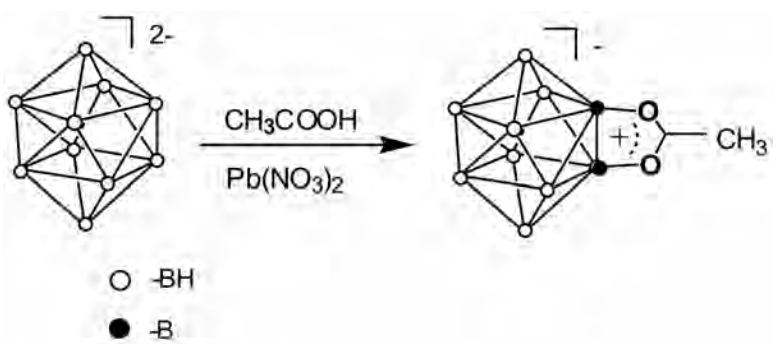


Рис. 4.3.36. Схема получения $[2,6\text{-}B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$.

Иной подход к получению карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона основан на взаимодействии $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с *N,N*-дизамещёнными амидами (*N,N*–диметилформамидом, *N*–метилпиролидоном) в присутствии кислот [13, 14] приводит к последовательному образованию соответствующих моно- и дизамещённых продуктов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Позднее [24] методом РСА удалось определить структуру соединения $(PPh_4)[2–B_{10}H_9(NMP)]$ (на рис. 4.3.37 представлено строение аниона).

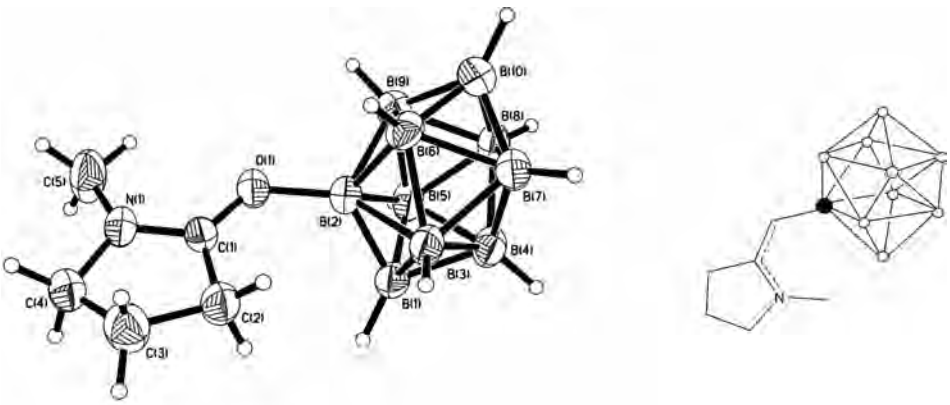


Рис. 4.3.37. Строение аниона $[B_{10}H_9NMP]^-$ по данным РСА [13].

В отличие от взаимодействия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами, приводящего к карбоксилатным производным общего вида $[B_{10}H_{10-n}(OAc)_n]^{2-}$ n=1-4, его протонированный аналог $[B_{10}H_{11}]^-$ реагирует с кислотами и их производными с образованием зарядокомпенсированных систем, содержащих в своём составе только один *экзо*-полиэдрический заместитель, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента.

Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами при умеренных температурах (около 50 °C) приводит к образованию монозамещенных карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2\text{-}B_{10}H_9OC(OR')R]^-$, где R= CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2COOH, C_6H_5COOH, R'= H, C_2H_5 [50]. Также был предложен метод получения монозамещённых карбоксониевых производных, основанный на взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами в присутствии трифторуксусной кислоты. Данный метод позволяет получить целевые продукты всего за одну стадию, что позволяет существенно повысить итоговый выход.

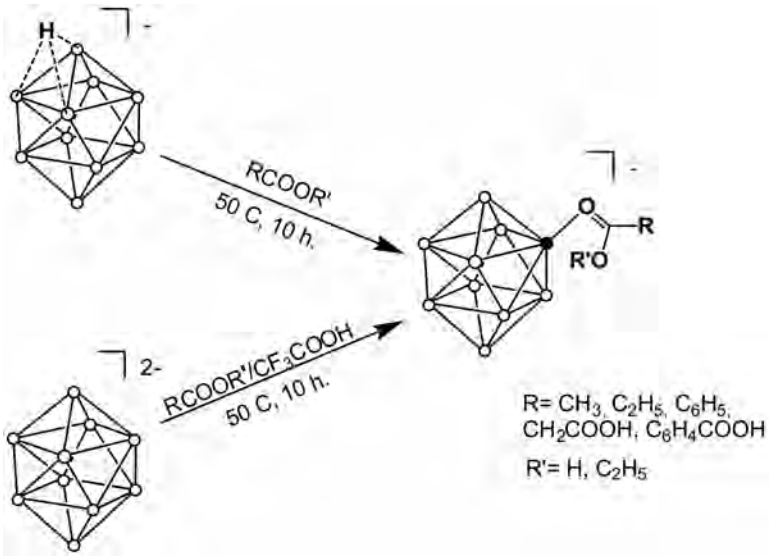


Рис. 4.3.38. Схема получения монокарбоксониевых производных $[2\text{-}B_{10}H_9OC(OR_2)R_1]^-$

Контроль за ходом реакций и определение строения образующихся продуктов осуществляли при помощи ЯМР ^{11}B, ^{1}H, ^{13}C, ИК спектров поглощения.

Было обнаружено, что карбоксониевые и карбоксилатные производные могут взаимно превращаться друг в друга. Карбоксониевые производные $[2\text{-}B_{10}H_9OC(OH)R']^-$ обладают заметными кислотными свойствами и в присутствии оснований переходят в соответствующие карбоксилатные производные. Тогда как карбоксилатные производные *клозо*-декаборатного аниона под действием протонных кислот в безводной среде способны протонироваться и превращаться в соответствующие карбксониевые производные.

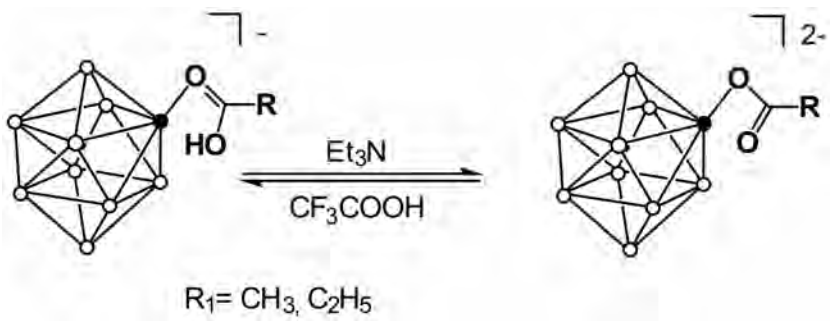


Рис. 4.3.39. Взаимное превращение карбоксилатных и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона.

Карбоксониевые производные с положительно заряженными заместителями $[2\text{-}B_{10}H_9OC(OR_2)R_1]^-$ содержат в своём составе группу, несущую частичный положительный заряд и способную к генерации карбокатионов или H^+ при повышении температуры. Так, при нагревании подобных производных в температурном интервале 55-60° С наблюдается образование 2,6-замещённых *клозо*-декаборатов $[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CR)]^-$.

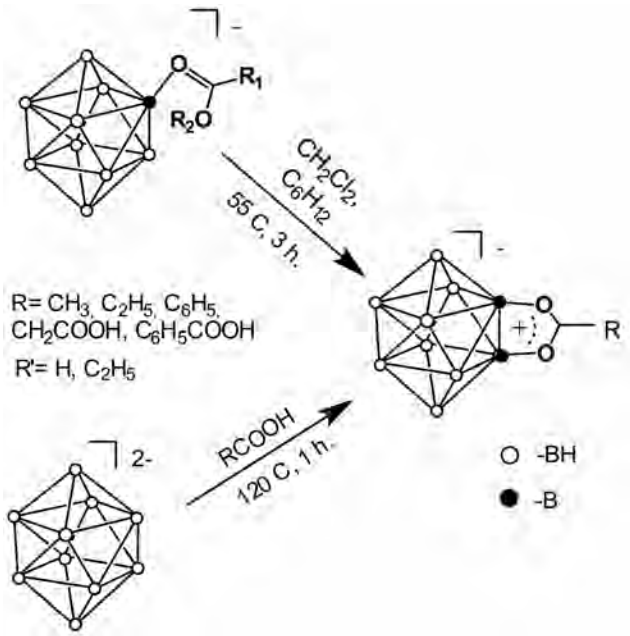


Рис. 4.3.40. Получение дизамещённых карбоксилатных производных $[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CR)]^-$.

Данный процесс легко контролируется с помощью спектроскопии ЯМР ^{11}B.

Методом РСА монокристаллов была установлена структура 2,6-дизамещённого производного *клозо*-декаборатного аниона. Структура $(Bu_4N)[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CCH_3)]$ состоит из катионов тетрабутиламмония и анионов $[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CCH_3)]^-$. Анализ структуры показывает, что длина связи B2-O1 равна 1.539(7) Å, B6-O2 - 1.532(8) Å, что несколько длиннее одинарной связи B-O. Для фрагмента *экзо*-полиэдрического карбоксониевого заместителя длины связи C1-O1 составляют 1.276(7) Å и для C1-O2 – 1.241(7) Å, что указывает на наличие сопряжения в данном фрагменте и на частичную кратность указанных связей (длина одинарной связи C-O составляет 1.42 Å, двойной связи C=O – 1.22 Å. Угол между атомами O(1)-C(1)-C(2) составляет 118.83 , а между O(2)-C(1)-C(2) – 119,87, что также указывает на частичное сопряжение данного фрагмента. Торсионные углы B(2)-O(1)-(C1)-C(2) и B(6)-O(2)-C(1)-C(2) равны 175.50 и -178.49 градусов, что соответствует планарной конформации группы.

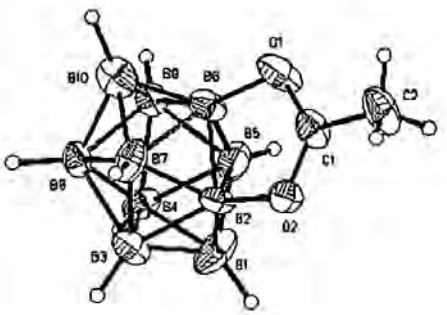


Рис. 4.3.41. Структура аниона $[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CCH_3)]^-$ по данным РСА.

Также был предложен одностадийный метод получения карбоксониевых производных *клозо*-декаборантого аниона $[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CR)]^-$ R=CH_3, C_2H_5, основанный на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и сложными эфирами при температуре кипения. Стоит отметить, что процесс завершается образованием карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2,6\text{-}B_{10}H_8(O_2CR)]^-$ R=CH_3, C_2H_5 за 1 час.

Для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ реакции замещения B-H связей на B-O практически отсутствуют из-за чрезвычайной лёгкости перегруппировки. Для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ реакции замещения B-H связей на B-O сильно осложнены лёгкостью перегруппировки *клозо*↔*нидо* ввиду слабой связанности шестикоординационного атома бора [56, 56 а-в]. Поэтому в реакцию замещения анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ вступает в форме близких *нидо*-структур $B_{11}H_{14}^-$ и $B_{11}H_{13}^{2-}$ и $B_{11}H_{12}^{3-}$:

$B_{11}H_{11}^{2-} + H^+ + H_2O \rightarrow 7\text{-}B_{11}H_{13}OH^-$

Взаимодействие $B_{11}H_{11}^{2-}$ с CF_3COOH также дает *нидо*-структуру:

$B_{11}H_{11}^{2-} + 2CF_3COOH \rightarrow 7\text{-}B_{11}H_{13}(CF_3COO)^- + CF_3COO^-$ [56]

При проведении реакции в безводном CH_2Cl_2 или смеси CH_2Cl_2 и C_2H_5OH образуется два продукта:

$7\text{-}B_{11}H_{13}(CF_3COO)^-$ [56] и $7\text{-}B_{11}H_{13}(OC_2H_5)^-$ [53].

Окисление аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ методом циклической вольтамперометрии даёт вначале ион-радикал $B_{11}H_{11}^{\bullet-}$, который затем переходит в димер $B_{22}H_{22}^{2-}$ [55]. Этот процесс димеризации $B_{11}H_{11}^{2-}$ может быть осуществлён и другими путями: действием пероксида водорода [56в], окислением $FeCl_3$ в водном растворе [56]:

$2\ B_{11}H_{11}^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow B_{22}H_{22}^{2-} + 2Fe^{2+}$

Молекулярная структура $B_{22}H_{22}^{2-}$ [56в] может быть понятна, если рассмотреть, что икосаэдрический фрагмент $B_{12}H_{10}$ (на рис. B(1)-B(12) и фрагмент $B_{10}H_{10}^{2-}$ объединяются по B(1)-B(12^1).

Процесс окисления кислородом в щелочном растворе протекает также с $B_{11}H_{14}^-$

$B_{11}H_{14}^- + O_2 \rightarrow OB_{11}H_{12}^- + H_2O$ [60, 61]

Процесс, вероятно, протекает через стадии $B_{11}H_{13}^{2-}$ или даже $B_{11}H_{12}^{3-}$. В образующемся кластере $OB_{11}H_{12}^-$ атом кислорода связан с тремя атомами бора в отверстие каркаса B_{11}.

Анион $B_9H_9^{2-}$ более устойчив, в том числе и в растворе, чем $B_{11}H_{11}^{2-}$. Так при нагревании $Cs_2B_9H_9$ при 600^0C в течение часа он не претерпевает деградации [51], тогда как $Cs_2B_{11}H_{11}$ в этих условиях полностью диспропорционирует:

$$2Cs_2B_{11}H_{11} \rightarrow Cs_2B_{12}H_{12} + Cs_2B_{10}H_{10}$$

Для аниона $B_9H_9^{2-}$ реакции замещения связей B-H на B-Cl не характерны. При попытках проведения реакций замещения с O-содержащими нуклеофилами замещения подобно с $B_{10}H_{10}^{2-}$ не происходит. Во многих случаях наблюдаются окислительно-восстановительные реакции с образованием ион-радикала $[B_8H_8]^{\cdot-}$ [57, 58], который затем переходит в $[B_8H_8]^{2-}$:

$$B_9H_9^{2-} + O_2 + H_2O \rightarrow B_8H_8^{2-} + B(OH)_3$$

Электрохимическое окисление $[(C_4H_9)_4N]_2B_9H_9$ в присутствии NO_2^-иона и диазабициклоундецена приводит к образованию аниона $[1\text{-}(NO_2)B_9H_8]^{2-}$ [49]. Анион $B_6H_6^{2-}$, также как и $B_9H_9^{2-}$, не склонен в реакциях замещения образовывать связи B-OH. При окислении $B_6H_6^{2-}$ пероксидом происходит объединение двух гексаборатных анионов с образованием σ-связи B-B и образованием протонированного $[H^xH_5B_6\text{-}B_6H_5H^*]^{2-}$. Ступенчатое депротонирование приводит к аниону $[H_5B_6\text{-}B_6H_5]^{4-}$ [63, 64].

ЛИТЕРАТУРА к разделу 4.3

1. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042
2. *Ali F., S Hosmane N., Zhu Y.* // Molecules 2020. V. 25. № 4. P. 1. https://doi.org/10.3390/molecules25040828
3. *Viñas I Teixidor C.* // Future Med. Chem. 2013. V. 5. № 6. P. 617. https://doi.org/10.4155/fmc.13.41
4. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Coord. Chem. Rev. 2013. P. 2. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.10.017
5. *Sivaev I.B., Prikaznov A. V., Naoufal D.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
6. *Kuznetsov N.T., Belaya I.G., Dolganov A. V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 12. P. 2518. https://doi.org/10.1007/s11172-011-0387-1
7. *Matveev E.Y., Retivov V.M., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1549. https://doi.org/10.1134/S0036023611100160
8. *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
9. *Peymann T., Knobler C.B., Frederick Hawthorne M.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 6. P. 1163. https://doi.org/10.1021/ic991105+

9а. *Brellochs B., Semioshkin A.* // Boron Chemistry at the Beginning of the XXI Century, Moscow, Rohos. 2003. P. 132.

10. *Клюкин И.Н., Жданов А.П., Разгоняева Г.А. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2013. V. 58. № 12. P. 1559. https://doi.org/10.7868/S0044457X13120143
11. *Zhizhin K.Y., Vovk O.O., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 653.
12. *Matveev E.Y., Novikov I. V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 187. https://doi.org/10.1134/S0036023621020121
13. *Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2005. V. 50. № 1. P. 33.
14. *Prikaznov A. V., Bragin V.I., Davydova M.N. et al.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2007. V. 72. № 12. P. 1689. https://doi.org/10.1135/cccc20071689
15. *Bragin V.I., Sivaev I.B., Bregadze V.I. et al.* // Synthesis of the 1-hydroxy-closo-decaborate anion [1-B10H 9OH]2-, in: J. Organomet. Chem., 2005: pp. 2847–2849 https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.01.053
16. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2014. V. 59. № 11. P. 1491. https://doi.org/10.7868/S0044457X1411004X
17. *Semioshkin A., Brellochs B., Bregadze V.* // Polyhedron 2004. V. 23. P. 2135. https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.06.005
18. *Nelyubin A. V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 795. https://doi.org/10.1134/S0036023620060133
19. *Peymann T., Lork E., Gabel D.* // 1996. № 6. P. 1355.
20. *Bayer M.J., Hawthorne M.F.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 6. P. 2018. https://doi.org/10.1021/ic030289w

20а. *Hawthorne H.F.* // Boron Chemistry at the Beginning of the XXI Century, Moscow, Rohos. 2003. P. 103.

20б. *Peymann T., Herzog A., Knober C.B., Hauthonne H.F.* // Angew. Allg. Chem. Int. Ed . Engl. 1999. V. 38. P. 1062.

20в. *Semioshkin A.* // Dissertation zur Elangung des Doktorgrades München Universitat. 1991. S.40.

20г. *Krause V., Preetz W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621b. P. 516.

20д. Paymann T., Lork E., Gabel D. // Inorg. Chem. 1996. V.35, p. 1355.

20е. *Брелокс Б., Семиошкин А.А.* // Изв. АН, сер. хим. 1995. С. 421.

20ж. *Moderna A., Knober C.B., Hawthorue H.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001. V. 40. P. 1662.

20з. *Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. С. 653.

20и. *Жижин К.Ю., Вовк О.О., Малинина Е.А.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. С. 659.

20к. *Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // Ж. неорган. химии. 2002. Т. 43. С. 401.

21. *Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6952. https://doi.org/10.1021/jacs.6b03568

22. *Goswami L.N., Ma L., Chakravarty S. et al.* // Inorg. Chem. 2012. № Iii.

23. *Farha O.K., Julius R.L., Lee M.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 51. P. 18243. https://doi.org/10.1021/ja0556373

24. *Sivaev I.B., Sjo¨berg S., Bregadze V.I. et al.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 17. P. 3451. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)00420-7

25. *Young D.C., Howe D. V., Hawthorne M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 4. P. 859. https://doi.org/10.1021/ja01032a011

26. *Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 2. P. 203. http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=16557309

27. *Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A., Mustyatsa V.N. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 556. https://doi.org/10.1007/s11172-010-0125-0

28. *Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2004. V. 49. № 2. P. 188.

29. *Жижин К.Ю.* // Реакции экзо-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора [B10H10]2- и [B12H12]2-, 2008

30. *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

31. *Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А. et al.* // Известия РАН, серия Химическая 2010. V. 2. P. 364.

32. *Акимов С.С.* // Синтез полидентатных лигандов на основе клозо-декаборатного (2-) аниона, 2013

33. *Sivaev I.B., Semioshkin A.A., Brellochs B. et al.* // Polyhedron 2000. V. 19. № 6. P. 627. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00293-X

34. *Sivaev I.B., Kulikova N.Y., Nizhnik E.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 3. P. 519. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.11.027

35. *Semioshkin A., Bregadze V., Godovikov I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 15–16. P. 2760. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.04.037

36. *Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al.* // Polyhedron 2015. V. 101. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025

37. *Retivov V.M., Matveev E.Y., Lisovskiy M. V et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 550. https://doi.org/10.1007/s11172-010-0123-2

38. *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

39. *Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Мустяца В.Н. et al.* // 2010. P. 544.

40. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Retivov V.M. et al.* // 2014. V. 63. № 1. P. 187.

41. *Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С. et al.* // 2013. P. 1417.

42. *Матвеев Е.Ю., Кубасов А. ергеевич, Жижин К.Ю. et al.* // 2011. P. 77.

43. *Sivaev I.B., Bregadze V. V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433. https://doi.org/10.1002/ejic.200900003

44. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. https://doi.org/10.1135/cccc20020679

45. *Bregadze V., Semioshkin A., Sivaev I.* // Appl. Radiat. Isot. 2011. V. 69. № 12. P. 1774. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.01.043

46. *Матвеев Е.Ю.* // Синтез, физико-химические свойства и реакционная способность производных аниона [B10H10]2-с заместителями оксониевого типа, 2008

47. *Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 659.

48. *Plešek J., Grüner B., Báča J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2002. V. 649. № 2. P. 181. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01115-4

49. *Safronova E.F., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al.* // Dokl. Chem. 2013. V. 452. № 2. https://doi.org/10.1134/S0012500813110013

50. *Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Y. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 28. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008

51. *Klauberg F., Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1955. V. 5. P. 1955.

52. *Volkov O., Paetzold P., Hu C.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 945.

53. *Volkov O., Radacki K., Paetzold P. at al* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. P. 1185.

54. *Volkov O., Dirk W., Englert U. at al* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. P. 2615.

55. *Volkov O., Paetzold P., Hu C, Kölle U* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. P. 1029.

56. *Volkov O., Dirk W., Englert U., Paetzold P.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 6251. P. 1193.

56а. *Volkov O., Paetzold P.* // J.Organomet. Chem. 2003. V. 680. P. 301;

56б. *Сивaев И.Б.* // Ж. неорган. химии 2019. Т.64. С. 789;

56в. *Hosmane N.S., Franken A., Zhang G. at al* // Main Group Met. Chem. 1998. V. 21. P. 31;

57. *Klauberg F., Muetterties E.L. at al* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1271.

58. *Bykov A.Yu., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Rushian J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1629.

59. *Zhizhin K., Mustyatsa V., Polyakova I. at al* // Boron Chemistry at the Beginning of the 21 Century (IMEBORON XI), M. Rohos, 2003. P. 146.

60. *Onassas A,, Fenet R., Mongeot H. at al* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. // 1995. P. 1663.

61. *Onld-Amara S., Petit E., Devantour-Vinot S. at al* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 10. P. 12878.

62. *Preetz W., Siegburg* // Z. Naturforsch B Chem. Sci. 2000. V. 55. P.479.

63. *Franken A., Thomson A., Preetz W.* // Z. Naturforsch. 1996. V. 51b. P. 744.

64. *Preetz W., Peters G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. P. 1831.

4.4 Замещённые производные кластеров бора с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера и бор-селен

Данный класс соединений хорошо изучен в первую очередь для *клозо*-дека- и *клозо*-додекаборатного анионов, что связано с перспективами их использования для ^{10}B-нейтронозахватной терапии [1].

Впервые тиопроизводное *клозо*-додекаборатного аниона было получено при взаимодействии $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]\cdot nH_2O$ с гидросульфидом натрия в 1960 годах (рис. 4.4.1) [2]. Как позже было показано, в реакции образуется смесь моно- и димеркаптопроизводных, а также гидроксипроизводные в качестве продуктов побочной реакции с водой в кислотной среде. При этом выход мономеркаптопроизводного $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ после выделения и очистки не превышает 25%.

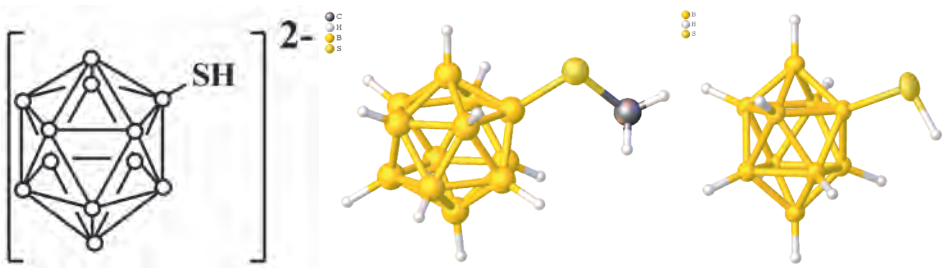


Рис. 4.4.1. Структурная формула аниона $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ и строение анионов $[B_{12}H_{11}SMe]^{2-}$ и $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ по данным РСА

Взаимодействие клозо-боратных анионов с тиоэфирами так же, как и с их кислородсодержащими аналогами, протекает в присутствии электрофильного индуктора (H_2SO_4, CF_3COOH, $AlCl_3$ и др.) и приводит к образованию соответствующих сульфониевых производных [3].

Реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ с тиоэфирами в присутствии кислот Льюиса имеют ярко выраженный селективный характер и протекают с замещением по второму положению (рис 4.4.2). При повышении концентрации кислоты Льюиса образуется смесь из моно и дизамещённых производных.

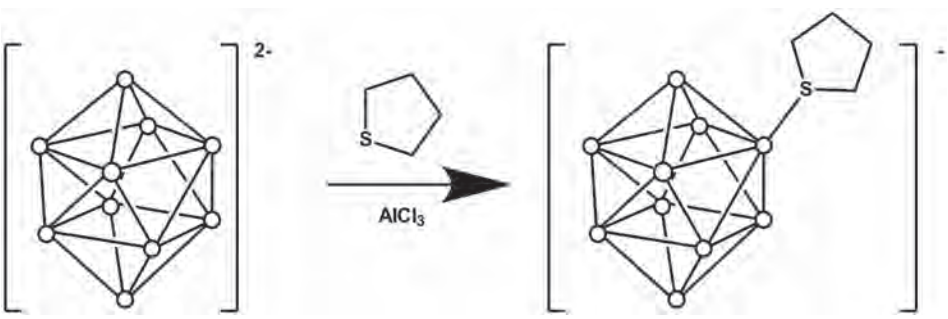


Рис. 4.4.2. Взаимодействие аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с тетрагидротиофеном в присутствии двух эквивалентов $AlCl_3$.

Селективно монозамещённые производные $[2\text{-}B_{10}H_{10}SR_2]^-$ могут быть получены при взаимодействии ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ с соответствующими тиоэфирами. Структура аниона $[2\text{-}B_{10}H_{10}S(CH_2)_4]^-$ представлена на рисунке 4.4.3 [4].

Меркаптобораты были также получены взаимодействием триметилдисульфида с $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$. Интересно, однако, что в данной реакции образовывалась смесь моно- и дизамещённых метилсульфидных продуктов: $[B_{12}H_{11}SCH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{10}(SCH_3)_2]^{2-}$, которые обычно получают деалкилированием соответствующих сульфониевых производных [1].

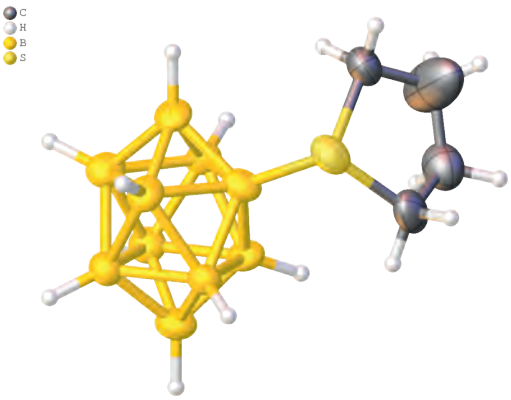


Рис. 4.4.3. Строение аниона $[2\text{-}B_{10}H_{10}S(CH_2)_4]^-$.

Образование диметилсульфидных производных [1,7 и 1,12- $B_{12}H_{10}(S(CH_3)_2)_2$] было обнаружено при взаимодействии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с $[PdCl_2(SMe_2)_2]$ в стехиометрическом соотношении [5].

Реакции кластерных анионов бора с тиокарбонильными соединениями, подобно реакциям с их кислородсодержащими аналогами, протекают в присутствии электрофильных индукторов и приводят к присоединению молекулы к кластерному остову с образованием связи B-S (рис 4.4.4) [6]. В этом случае удаётся осуществить замещение в менее реакционноспособном *клозо*-додекаборатном анионе.

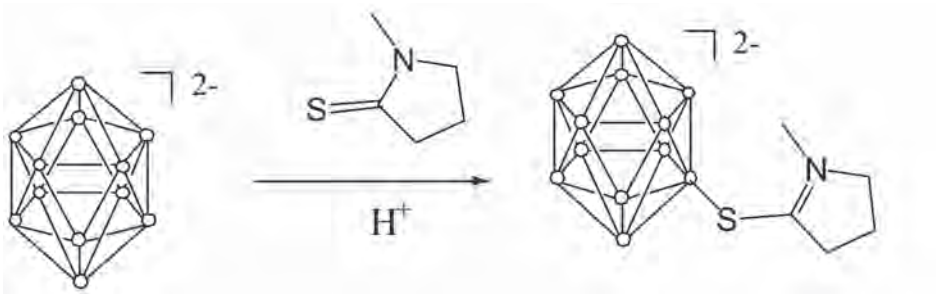
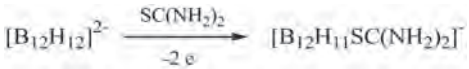


Рис. 4.4.4. Взаимодействие аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с N-метилтиопирролидоном.

Как и в случае с тиоэфирами, взаимодействие аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в присутствии кислот Льюиса или аниона $B_{10}H_{11}^-$ с тиокарбонильными соединениями носит региоселективный характер и приводит к замещению атомов водорода в экваториальном положении с образованием тиопроизводных [7]. Структура аниона $[2\text{-}B_{10}H_{10}SC(NMe_2)_2]^-$ представлена на рисунке 4.4.5

В литературе сообщалось также, что ацетилсульфаниловое производное $[B_{12}H_{11}SC(O)Me]^{2-}$ было получено нагреванием аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в тиоуксусной кислоте [8].

Подобные реакции можно осуществить и в условиях электросинтеза. Например, в условиях электрохимического окисления было получено производное тиомочевины [9]:



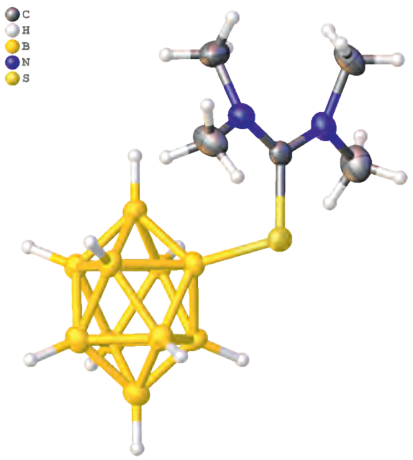
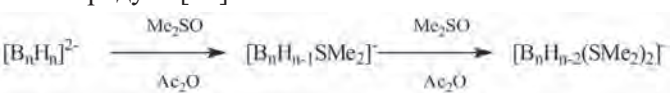


Рис. 4.4.5. Строение аниона $[2\text{-}B_{10}H_{10}SC(NMe_2)_2]^-$.

Такое производное в дальнейшем с лёгкостью может быть гидролизовано до сульфанильного производного $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$. На данный момент такой метод является наиболее «чистым» способом получения этого важного соединения для реализации технологии ^{10}B-нейтронозахватной терапии [9].

Большое количество исследований, связанных с получением серосодержащих производных связано с методом синтеза, основанным на взаимодействии бороводородных анионов с диметилсульфоксидом в присутствии протонной кислоты или ангидрида уксусной кислоты. Впервые данный метод был описан Knoth, Hertler и Muetterties [1]и в дальнейшем получил широкое распространение. На основе этого метода были получены диметилсульфониевые производные для анионов $B_6H_6^{2-}$[10], $B_{10}H_{10}^{2-}$[11, 12], $B_{11}H_{11}^{2-}$[13] и $B_{12}H_{12}^{2-}$[14].

Так, при обработке додекаборатного аниона диметилсульфоксидом в присутствии уксусного ангидрида сначала образуется отрицательно заряженное диметилсульфониевое производное, а затем нейтральный дизамещённый продукт [12]:



Как в случае *клозо*-додекаборатного аниона, так и в случае *клозо*-додекаборатных анионов реакции протекают неселективно, и в результате образуются смеси различных изомеров. Однако сообщается, что при правильно подобранных температуре и концентрациях реагентов выход желаемого продукта может быть до 90%. Аналогично было получено дипропилсульфониевое производное $[B_{12}H_{11}SPr_2]^-$ [14].

Реакция $Cs_2B_{10}H_{10}$ с диметилсульфоксидом в уксусной кислоте приводит к образованию смеси 1,10-, 1,6-, и 2,7(8)-$(Me_2S)_2B_{10}H_8$ изомеров, которые удалось разделить хроматографически на колонке с хиральным сорбентом. Авторам также удалось выделить из реакционной смеси монозамещённый продукт $[1\text{-}(Me_2S)B_{10}H_9^-]$. При повышении температуры реакции удаётся получить трехзамещённый продукт – 1,10 - $(Me_2S)_2$-2-$(MeS)B_{10}H_7$[12].

При более длительном времени реакции и пропускании газообразного хлороводорода образуются нейтральные тризамещённые производные, как с *клозо*-декаборатным, так и с *клозо*-додекаборатным анионом [15], однако в этом случае происходит самопроизвольное деметилирование одной метильной группы с образованием нейтрального соединения. Необычная тризамещённая катионная форма кластера может быть получена дополнительным метилированием нейтрального продукта.

Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ является наиболее динамичным среди всего ряда $B_nH_n^{2-}$, склонным к перегруппировкам между положениями эквивалентным симметрии C_{2v}, что осложняет процесс замещения по связям B-H с сохранением борного остова.

Так, взаимодействие $B_{11}H_{11}^{2-}$ с диметилсульфонсидом $(CH_3)_2SO$ в среде уксусного ангидрида $(CH_3COO)_2O$ приводит к 4-диметилсульфониевому производному $[4\text{-}B_{11}H_{10}S(CH_3)_2]^-$ (рис. 4.4.6) [13, 16,].

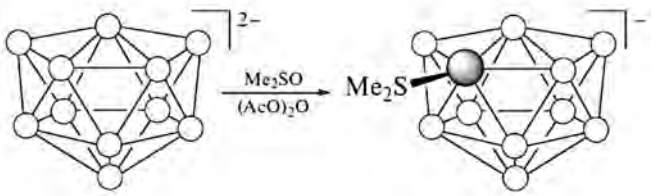


Рис. 4.4.6. Взаимодействие аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ с диметилсульфоксидом в уксусном ангидриде

Молекулярная структура аниона в форме тетраэтиламмониевой соли $[(C_2H_5)_4N^+B_{11}H_{10}S(CH_3)_2^-]$ представлена на рис. 4.4.7 [17]. Диметилсульфидная группа присоединена к атому бора (B4) с к.ч.=5; расстояние B-S 1,924(9)Å; ^{11}ВЯМР спектр при комнатной температуре (126,7 МГц) состоит из синглета при -10,2 м.д. и дублета при -16,9 мм ($j_{B\text{-}H}$=134 Гц) с относительной интенсивностью 1:10. При реакции *нидо*-ундекаборатного аниона $B_{11}H_{14}^-$ с диметилсульфидом в кислой среде образуется нейтральный продукт 7-$B_{11}H_{13}S(CH_3)_2$ [18]:

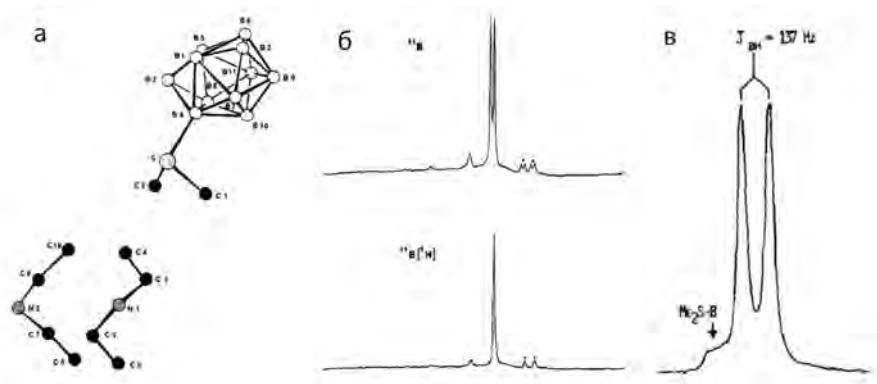


Рис. 4.4.7. (а) Молекулярная структура $Et_4N[4\text{-}B_{11}H_{10}S(CH_3)_2]$ (атомы N1 и N2 расположены на двух осях второго порядка) (б, в) 11B ЯМР (126.7 МГц) $[B_{11}H_{10}S(CH_3)_2]^-$ в CH_2Cl_2. Звёздочками обозначены небольшое число примесей аниона $[B_{10}H_9S(CH_3)_2]^-$.

$B_{11}H_{14}^- + H^+ + S(CH_3)_2 \rightarrow B_{11}H_{13}S(CH_3)_2 + H_2$

Диметилсульфидная группа $S(CH_3)_2$ присоединена к атому бора B7 в открытой пентагональной плотности B_{11}^-каркаса. При 170^0 7-изомер перегруппировывается, образуя смесь 1- и 2-измера [19].

Основание $S(CH_3)_2$ в 11-вершиннике может обмениваться на более сильные основания – амины, фосфины и т. п.:

$B_{11}H_{13}S(CH_3)_2 + L \rightarrow B_{11}H_{13}L + S(CH_3)_2$

Боран $B_{11}H_{13}S(CH_3)_2$ может быть депротонирован при действии три-бутиламином в толуоле при -78^0 с образованием аниона $[B_{11}H_{12}S(CH_3)_2]^-$ [18, 19]. При протонировании электронная пара и соответствующая орбиталь связи B(7)-H вовлекаются в прямое кластерное связывание. Этот эффект может также отражаться на уменьшении расстояния S-B(7) от 1,910(3) до 1,8829(19) Å [19].

Анион $B_9H_9^{2-}$ также образует ряд производных со связями B-S. Так, взаимодействие $B_9H_9^{2-}$ с диметилсульфоксидом в присутствии ангидрида уксусной кислоты при комнатной температуре образуется замещённый продукт $B_9H_8S(CH_3)_2]^-$ в форме 1- и 4- изомеров с соотношением 2:1, соответственно. При повышении температуры до 135^0 соотношение изомеров меняется до 1:5, а дальнейшее повышение температуры до 175^0 изомеры неразличимы, причём анион переходит в нейтральный боран [11, 13, 17, 18, 20]:

$[B_9H_9]^{2-} \rightarrow [B_9H_8S(CH_3)_2]^- \rightarrow B_9H_7[S(CH_3)_2]_2$

Строение S-замещённых девятивершинников изучены РСА, ^{11}B, ^1H и ^{13}C ЯМР –спектроскопией. На рис. 4.4.8 представлена схема возможных изомеров $B_9H_8S(CH_3)_2^-$ и $B_9H_7[S(CH_3)_2]_2$. При температуре выше 100^0 основным изомером является 1,5- $B_9H_7[S(CH_3)_2]$.

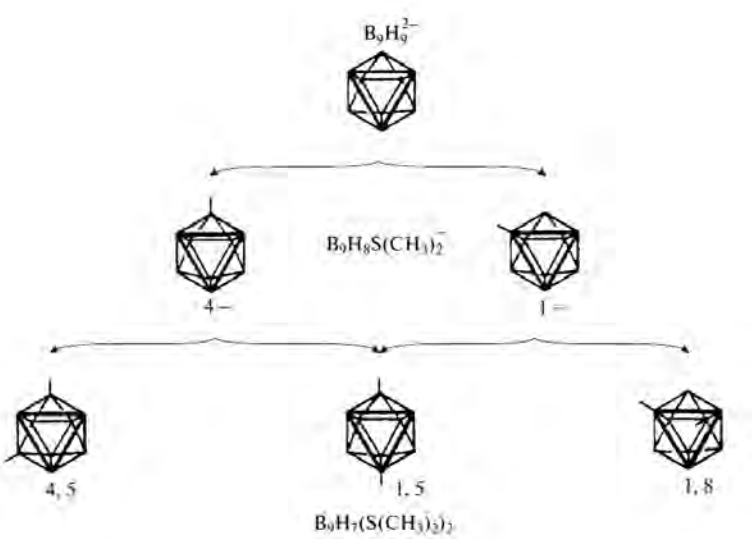


Рис. 4.4.8. Возможные изомеры $B_9H_8S(CH_3)_2^-$ и $B_9H_7[S(CH_3)_2]_2$.

В зависимости от условий для $B_9H_7[S(CH_3)_2]_2$ возможен синтез трёх его изомеров 1,5-, 1,8- и 4,5-. На рис. 4.4.9 представлена молекулярная структура 1,5- $B_9H_7[S(CH_3)_2]$. Длина связей B(1)-S(1) и B(5)-S(2) равны 1,89 и 1,85 Å, соответственно [17]. ^{11}ВЯМР спектры 1,5-изомера представлены на рис. 4.4.10.

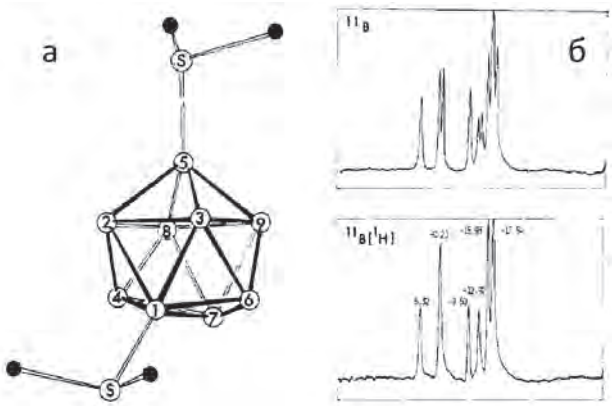


Рис. 4.4.9. а Молекулярная структура 1,5- $B_9H_7[S(CH_3)_2]$, б ^{11}ВЯМР спектры 1,5-$B_9H_7[S(CH_3)_2]$ в ацетоне.

Взаимодействие сульфенилхлоридов с бороводородами приводит к образованию замещённых продуктов со связью бор-сера. В реакциях с реагентами данного типа не требуется введение дополнительных электрофильных индукторов, так как его роль выполняет атом хлора. Примером таких реакций может служить взаимодействие ацетилсульфенилхлорида и 2,4-динитробензилсульфенилхлорида с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [21], а также взаимодействие 2,4-динитробензилсульфенилхлорида (рис. 4.4.10) с производным $[B_{12}H_{10}(SMe_2)_2]$ [22]:

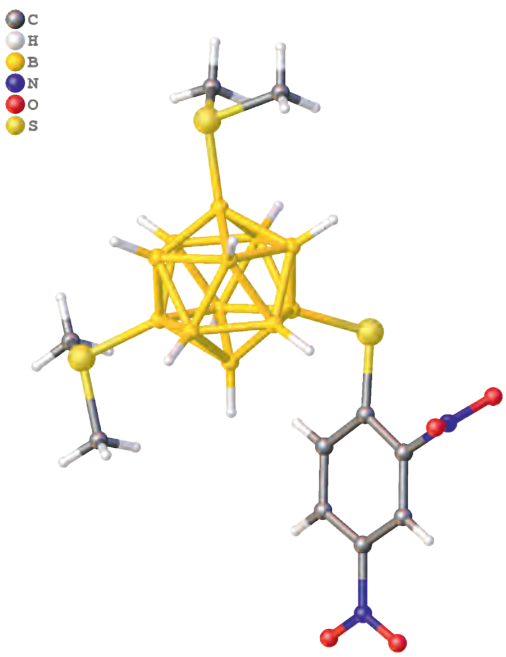


Рис. 4.4.10. Молекулярная структура соединения 9-(2',4'-$(NO_2)_2C_6H_3S$)-1,7-$(Me_2S)_2B_{12}H_9$

Как и в реакциях с галогенами, взаимодействие кластерных анионов бора с псевдогалогенами приводит к образованию смеси продуктов из-за низкой

$$[B_{12}H_{12}]^{2-} \xrightarrow{ClSCCOMe} [B_{12}H_{12-n}(SCOMe)_n]^{2-}$$

селективности данного типа реакций. Следует отметить, однако, что в случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ наблюдается ярко выраженное преимущественное замещение по апикальным вершинам и образование небольшого количества продуктов замещения по экваториальному поясу.

Реакция $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $(SCN)_2$ в дихлорметане приводит к смеси изомеров тиоцианатогидроборатов: 1-$(SCN)B_{10}H_9^{2-}$, 2-$(SCN)B_{10}H_9^{2-}$ и 1,10-$(SCN)_2B_{10}H_9^{2-}$, которые авторам удалось разделить хроматографически и выделить как индивидуальные соединения[23]:

$$B_{10}H_{10}^{2-} + n(SCN)_2 \longrightarrow (SCN)_nB_{10}H_{10-n}^{2-} + nHSCN$$

$$B_{12}H_{12}^{2-} + (SCN)_2 \longrightarrow (SCN)B_{12}H_{11}^{2-} + HSCN$$

Взаимодействие анионов $[B_6H_6]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с дироданом приводит к образованию монозамещённых производных $(SCN)B_6H_5^{2-}$ и $(SCN)B_{12}H_{11}^{2-}$ (Рис. 4.4.11) [23-25].

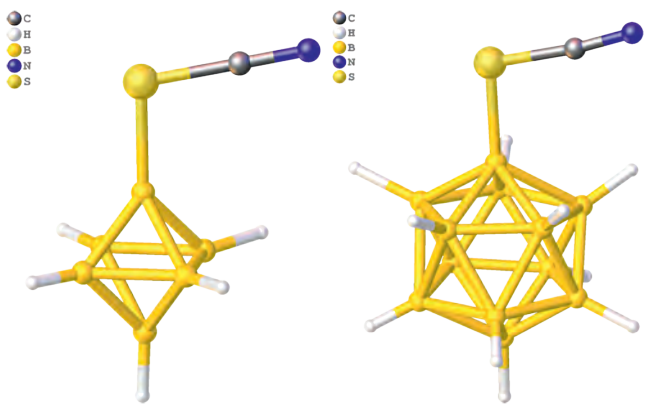


Рис. 4.4.11. Строение анионов $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ и $[B_6H_5SCN]^{2-}$

При увеличении концентрации $(SCN)_2$ может быть получено дизамещённое производное $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(SCN)_2]^{2-}$ [23].

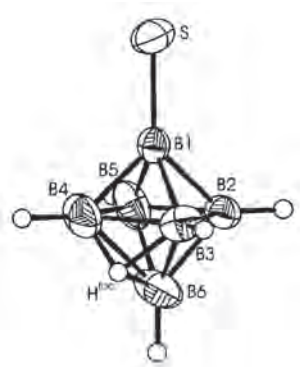


Рис. 4.4.12. Молекулярная структура аниона $[B_6H_5H^*(SH)]^-$.

Производные аниона $B_6H_6^{2-}$, содержащие B-S связи, также получены при взаимодействии $B_6H_6^{2-}$ с дироданом $(SCN)_2$ в растворе хлористого метилена при температуре -80^0 с образованием аниона $B_6H_5(SCN)^{2-}$ [24, 26], причём в протонированной форме $B_6H_5H^*(SCN)^-$

$$B_6H_6^{2-} + (SCN)_2 \rightarrow B_6H_5H^*(SCN)^-$$

Видимо, в реакцию вступает протонированная форма $B_6H_7^-$. Взаимодействие монозамещённого роданопроизводного с натрием в жидком аммиаке образует анион $B_6H_5S^{3-}$, при протонировании которого образуются меркаптопроизводные: $[B_6H_5H^*S]$, $[B_6H_5(SH)]^{2-}$, $[B_6H_5H^*(SH)]^-$ и $[B_6H_5(SH_2]^-$ [27]:

$$[B_6H_5S]^{3-} + H^+ \rightarrow [B_6H_5H^*S]^{2-}$$

$$[B_6H_5H^*S]^{2-} + H^+ \rightarrow [B_6H_5H^*(SH)]^-$$

На рисунке 4.4.12 представлена структура $[(C_6H_5)_4][B_6H_5H^*(SH)]$ [27].

Реакция *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ n=6,10,12 с $(SeCN)_2$ в CH_2Cl_2 даёт монозамещённые селеноцианатные производные. При этом в случае *клозо*-декаборатного аниона введение заместителя происходит по апикальному атому бора. Кристаллическая структура полученных производных определена методом рентгеноструктурного анализа [26 а, б].

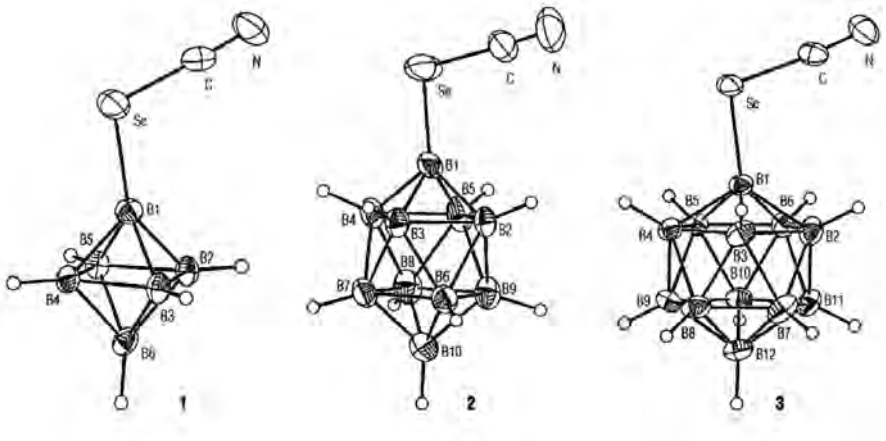


Рис. 4.4.13. Молекулярные структуры анионов $[B_nH_{n-1}SeCN]^{2-}$.

Другие типы производных со связью бор-селен могут быть получены с использованием элементного селена. Например, прямым высокотемпературным синтезом получены продукты – аналоги полного замещения связей B-H на B-Se в $B_{12}H_{12}^{2-}$ [26]:

$Se + B + Se^{2-} \rightarrow [B_{12}(BSe_3)_6]^{2-}$

В структуре аниона плоские треугольники выступают, как бидентантные лиганды в икосаэдрическом остове B_{12} (рис. 4.4.13). Анионы $[B_6H_5(SeCN)]^{2-}$ и $[B_6H_5(SCN)]^{2-}$ при действии оснований переходят в $[B_6H_5Se]^{3-}$ и $[B_6H_5S]^{3-}$ [27]. Оба аниона легко протонируются до $[B_6H_5H^*Se]^{2-}$ и $[B_6H_5H^*S]^{2-}$ и далее до $[B_6H_5H^*(SeH)]^-$ и $[B_6H_5H^*(SH)]^-$, проявляющих свойства сильных кислот. Дополнительный протон в них центрирует дельтраэдр B_3, наиболее удалённый от вершин B-SeH и B-SH.

Реакция $Na[B_{11}H_{14}]$ с полиселенидом аммония в водном растворе при комнатной температуре неожиданно привела к образованию производного с селеновым мостиком $[\mu\text{-}4,6\text{-}Se3\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ [26в], выделенного в виде тетраэтиламониевой соли, строение которой установлено методом РСА (рис. 4.4.13б)

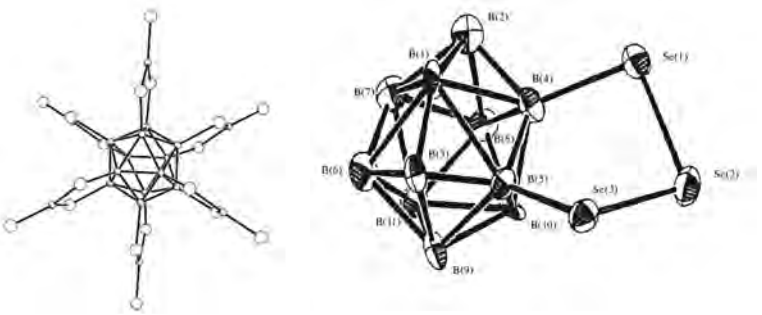
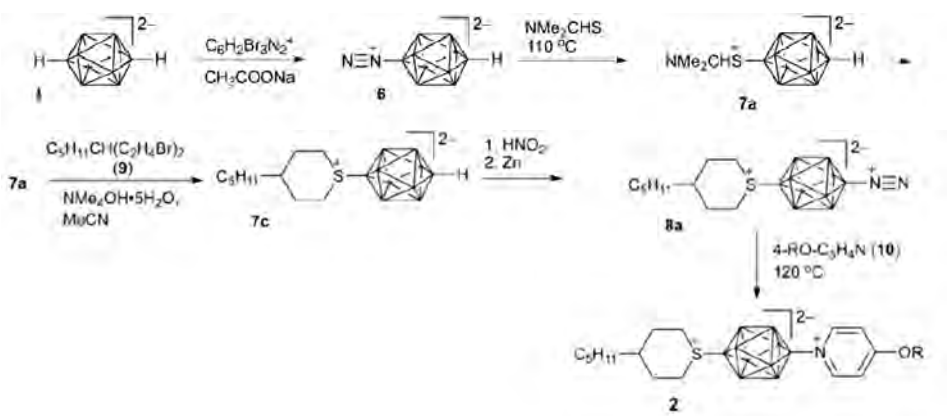


Рис. 4.4.14. Строение анионов а) $[B_{12}(BSe_3)_6]^{2-}$ и б) $[\mu\text{-}4,6\text{-}Se_3\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$

Ипсо-замещение легкоуходящих групп является удобным методом получения апикальнозамещённых тиопроизводных. Например, моно- и дизамещённые производные *клозо*-декаборатного аниона могут быть синтезированы исходя из диазо $[1\text{-}N{\equiv}NB_{10}H_9]^{2-}$и $[1,10\text{-}(N{\equiv}N)_2B_{10}H_8]^{2-}$ [29-31]:

$$[1,10\text{-}B_{10}Cl_8(N_2)_2]^{2-} \xrightarrow{H_2S} [1,10\text{-}B_{10}Cl_8(SH)_2]^{2-}$$

Положительным моментом данного метода является то, что таким образом можно получать производные различного состава, производя замещение в несколько стадий, например как это сделано в работе [24]:



Пиролизом комплексов диалкилсульфидов с бораном и их реакцией с декабораном можно получить диалкилсульфониевые производные[32, 33]:

$$Me_2S{*}BH_3 \longrightarrow [B_{12}H_{11}SMe_2]^- + 1,2\text{-}, 1,7\text{-} \text{и } 1,12\text{-}[B_{12}H_{10}(SMe_2)_2]$$

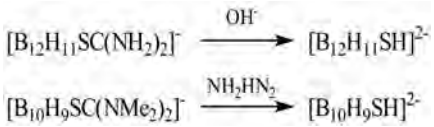
$$Pr_2S{*}BH_3 \longrightarrow [B_{12}H_{11}SPr_2]^- + 1,2\text{-}, 1,7\text{-} \text{и } 1,12\text{-}[B_{12}H_{10}(SPr_2)_2]$$

$$Me_2S{*}BH_3{+}B_{10}H_{14} \longrightarrow [B_{12}H_{11}SMe_2]^- + [B_{12}H_{10}(SMe_2)_2]$$

Во всех описанных случаях главным продуктом реакции является 1,7-изомер. Впервые 1,2-изомер, образующ ийся в небольших количествах, удалось выделить авторам [34].

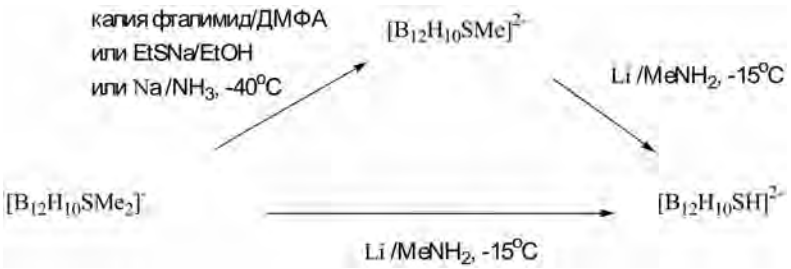
Отдельная большая группа синтетических работ в области химии производных кластеров бора с *экзо*-полиэрическими связями бор-сера посвящена модификации уже введённых заместителей.

В первую очередь это касается поиска методов синтеза сульфанильного производного $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$. Наиболее удобный метод синтеза сульфониевых производных заключается в щелочном гидролизе тиокарбонильных производных бороводородов, например – тиомочевины или тетраметилтиомочевины[29, 7]:



Описанный Комура [29] метод получения сульфонильных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ и $[2\text{-}B_{10}H_{19}SH]^{2-}$, основанный на получении производных тетраметилтиомочевины и тиодиметилформамида и их последующем щелочном гидролизе, даёт невысокие выходы целевых продуктов − 7% и 22%, соответственно, по отношению к исходной соли $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, замена щелочного гидролиза на восстановление гидразином позволяет существенно повысить выходы целевых продуктов [7].

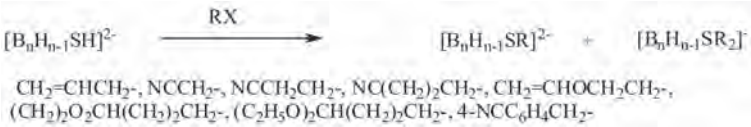
Другой распространённый метод получения сульфанил-*клозо*-боратных и метилсульфидных производных основан на деалкилировании диметилсульфониевых производных *клозо*-бороводородных анионов. Принцип метода заключается в действии щелочных металлов или сильных оснований в восстановительной или щелочной среде на исходные соединения. При этом в зависимости от подобранных условий из монозамещённых [35] и дизамещённых сульфониевых соединений можно получить различные продукты [36].



Также в литературе описан метод восстановления изотиоционатной группы в анионе $[B_6H_5SCN]^{2-}$ натрием в жидком аммиаке с образованием сульфанил-клозо-гексаборатного аниона [27].

За счёт сильных нуклеофильных свойств атома серы сульфонийные производные бороводородов в достаточно мягких условиях подвергаются реакциям алкилирования, что позволяет модифицировать полученные производные, вводя различные функциональные группы.

Алкилирование сульфопроизводных первичными алкилгалогенидами приводит, как правило, к смеси соответствующих сульфидных и сульфониевых производных при соотношении реагентов меньше двух. В случае избытка алкилирующего агента происходит образование устойчивых сульфониевых производных [7, 37]:



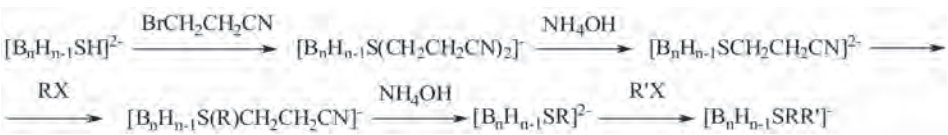
При использовании вторичных алкилгалогенидов, таких как 2-бромпропан, возможно селективное получение как монозамещённых так и дизамещённых производных [37, 38].

Алкилирование димеркапто производных [1,2-, 1,7-, и 1,12-$B_{12}H_{10}(SH)_2]^{2-}$ даёт незаряженные биссульфониевые производные (Рис. 4.4.15) [35]:

Рис. 4.4.15. Молекулярная структура 1,2-$(Bn_2S)_2B_{12}H_{10}$.

Метилсульфидные производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов могут быть успешно проалкилированы до несимметричных сульфониевых производных (рис. 4.4.16) [37-39]:

Цианоэтильная группа может быть легко снята с сульфониевого атома серы при обработке дизамещенного производного $[B_nH_{n-1}S(CH_2CH_2CN)R]^-$ щелочью. Данный тип реакций может быть использован как удобный способ получения моноалкил- и несимметричных диалкил-производных анионов $[B_nH_{n-1}SH]^{2-}$[37, 40]:



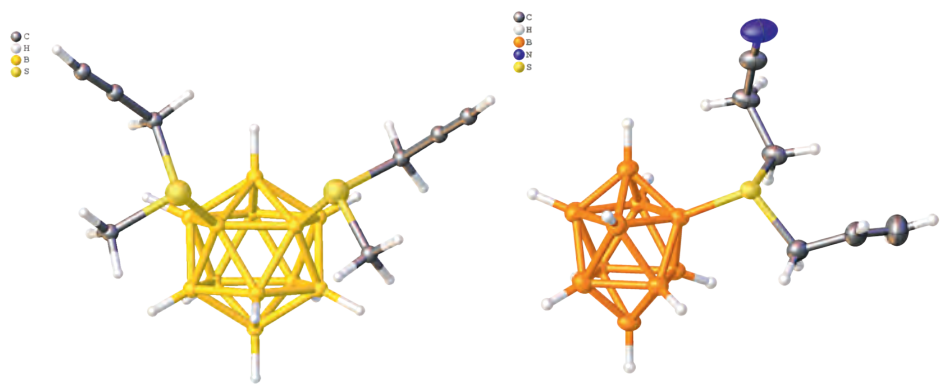
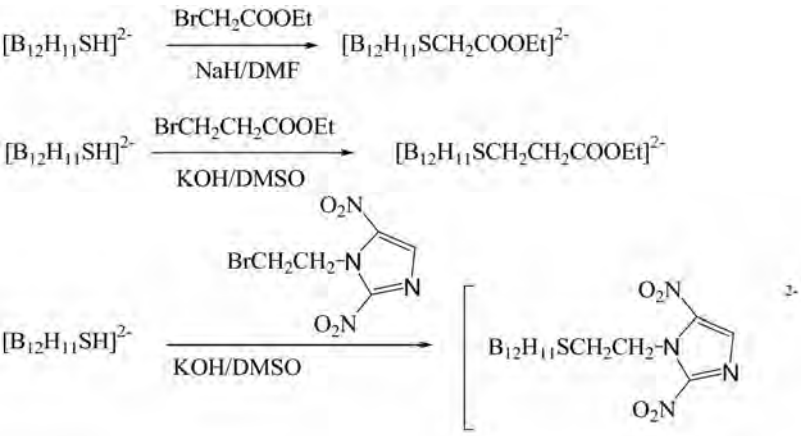
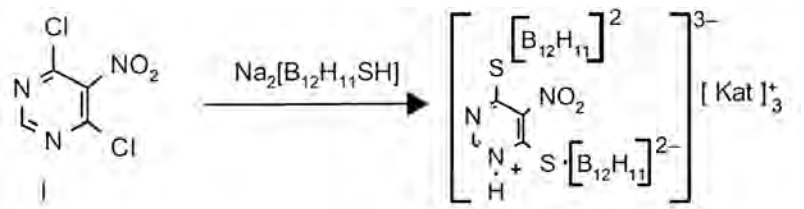


Рис. 4.4.16. Строение $[B_{12}H_{10}$-1,2-$(S(CH_3)CH_2CCH]$ и $[B_{10}H_9$-2-$S(CH_2CH_2CN)CH_2CHCH_2)]^-$.

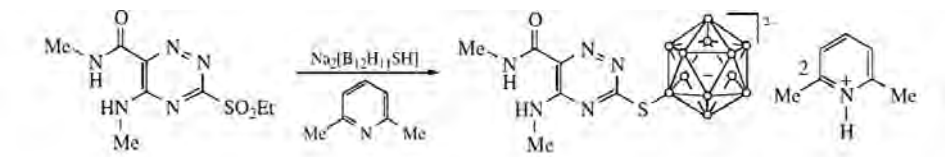
Стоит при этом заметить, что авторы некоторых работ сообщают об успешном синтезе монозамещённых производных в чистом виде[41-43]:



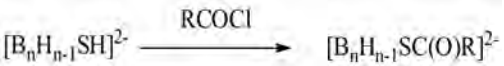
Аналогично алкил- и арилтиолам, сульфанильные производные способны вступать в реакции замещения с активированными галогенаренами и -гетероциклическими соединениями [44]:



Для получения производных с гетероциклическим фрагментом в качестве уходящей может служить алкилсульфонильная группа [45-46]:



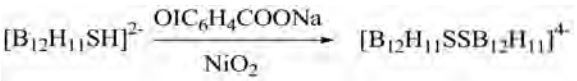
Сложные тиоэфиры сульфанильных производных бороводородов могут быть получены с высокими выходами реакцией ангидридов и галогенангидридов с данными соединениями в ацетонитриле в присутствии основания [7, 36, 37]:



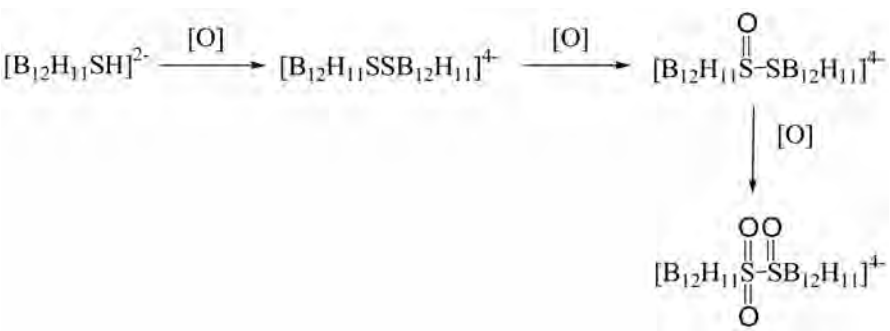
В работах [47, 48] сообщается, что сульфанильное производное *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ медленно окисляется в водных растворах, растворённым в них кислородом, с образованием дисульфидного производного $[B_{12}H_{11}SS\,B_{12}H_{11}]^{4-}$.

Одной из особенностей химического поведения тиопроизводных клозо-додекаборатного аниона является их способность к сравнительно лёгкому окислению под действием атмосферного кислорода. Например, подкисление растворов дисульфида $[B_{12}H_{11}SSB_{12}H_{11}]^{4-}$ в некоторых органических растворителях (ацетон, этанол, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид) приводит к образованию интенсивно голубого стабильного радикала. Скорость реакции сильно зависит от концентрации кислорода и pH раствора. Данная реакция может быть использована как качественная на дисульфидный анион. Обратимое формирование радикала также было обнаружено в подкислённых водных растворах при 90°C [49].

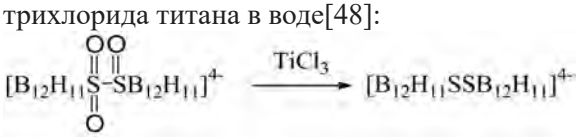
Дисульфидное производное может быть также получено при мягком окислении $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$с помощью йодозобензоата натрия[49] или пероксида никеля[48]:



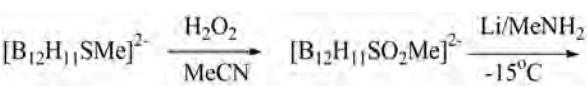
Дальнейшее окисление дисульфидного производного кислородом воздуха даёт сначала сульфид-сульфоксидное производное $[B_{12}H_{11}SS(O)B_{12}H_{11}]^{4-}$, а затем сульфоксид-сульфоновое $B_{12}H_{11}S(O)SO_2B_{12}H_{11}]^{4-}$[47]:



Сульфид-сульфоксидное производное также может быть получено окислением дисульфидного производного одним эквивалентом 3-хлорпербензойной кислоты или переоксидом водорода. Дальнейшее окисление избытком 3-хлорпербензойной кислоты приводит к сульфоксид-сульфониевому производному. Окисленные производные сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона можно восстановить до дисульфидного производного с помощью трихлорида титана в воде[48]:



Окисление метилсульфидного производного $[B_{12}H_{11}SMe]^{2-}$ пероксидом водорода приводит к образованию метилсульфона $[B_{12}H_{11}SO_2Me]^{2-}$, который может быть восстановлен до меркаптопроизводного литием в метиламине при -15°C [36]:



ЛИТЕРАТУРА к разделу 4.4

1. *Knoth W.H., Sauer J.C., England D.C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 19. P. 3973.
2. *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
3. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Polyakova et al* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, № 2, P. 198. 10.1134/S0036023615020084
4. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Dokl. Chem. 2018. V. 483. № 1. P. 263. https://doi.org/10.1134/S001250081811006X
5. *Jasper S.A., Jones R.B., Mattern J. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 25. P. 5620. https://doi.org/10.1021/ic00103a005
6. *Komura M., Aono K., Nagasawa K. et al.* // Chem. Express 1987. V. 2. № 3. P. 173.
7. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035
8. *Peymann T.*, *Shelly K.*, *Hawthorne M.F.* // Recent Developments in the Chemistry of [B 12 H 12] 2, in: Front. Neutron Capture Ther., Springer, 2001: pp. 775–778
9. *Brattsev V.A.* Advances in Neutron Capture Therapy / *V.A. Brattsev, J.H. Morris Eds. B. Larsson, J. Crawford and R. Weinreich.* Amsterdam: Elsevier Science B. 1997. – Vol. 2. – p. 829
10. *Wong E.H.* // 1982. P. 30957.
11. *Knoth W.H.*, *Hertler W.R.*, *Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 3. P. 280. https://doi.org/10.1021/ic50025a004
12. *Hall H.D., Ulrich B.D., Kultyshev R.G. et al.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 7. P. 1007. https://doi.org/10.1135/cccc20021007
13. *Wong E.H.*, *Gatter M.G.* // Inorganica Chim. Acta 1982. V. 61. № C. P. 95. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89124-0
14. *Wright J.*, *Kaczmarczyk A.* // 1973. V. 12. № 6. P. 1972.
15. *Bf M.S.H., Hamilton E.J.M., Leung H.T. et al.* // 2012.
16. *Wong E.H., Gatter M.G.* // Inorg. Chim. Acta 1982, V. 61, P. 95.
17. *Wong E.H., Prasaad L., Gabe E. and Gatter M.G.* // Inorg.Chem. 1983, V.22, P. 1143.
18. *Dirk W, Peazold P., Hu Ch. and O. Volkov O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, V. 630, P. 2652.
19. *Bould I., Kivekäs R., Sillanpää at al* // Acta Cryst 2003, V. 271, P. 59.
20. *Сивaев И.Б.* // Ж. неорган. химии 2019, Т.64, С. 795.
21. *Tolpin E.I.*, *Wellum G.R.*, *Berley S.A.* // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 10. P. 2867. https://doi.org/10.1021/ic50188a037
22. *Kultyshev R.G., Liu S., Leung H.T. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 10. P. 3199. https://doi.org/10.1021/ic020600u
23. *Srebny H. -G*, *Preetz W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. V. 513. № 6. P. 7. https://doi.org/10.1002/zaac.19845130602
24. *Heinrich A.*, *Preetz W.* // Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci. 1988. V. 43. № 10. P. 1327. https://doi.org/10.1515/znb-1988-1019
25. *Sivaev I.B., Katser S.B., Solntsev K.A. et al.* // Zhurnal neorg. khimii 1995. V. 40. № 5. P. 807.
26. *a)Nachtigal C.*, *Steuer B.*, *Preetz W.* // Chem. Ber. 1996. V. 129. № 12. P. 1531. https://doi.org/10.1002/cber.19961291220; б) *Lindemann A., Kuchinke J., Krebs B.*// Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, V. 625, P. 1165. в) Friesen G.D., Little J.L., Huffman J.C., Todd L.J. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 3. P. 755.

27. *Steuer B.*, *Zander S.*, *Preetz W.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 1998. V. 624. № 11. P. 1829.

28. *Lepšík M., Srnec M., Plešk J. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 11. P. 5040. https://doi.org/10.1021/ic100206y

29. *Komura M.*, *Nakai H.*, *Shiro M.* // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1987. № 8. P. 1953.

30. *Knoth W.H., Sauer J.C., Miller H.C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 1. P. 115. https://doi.org/10.1021/ja01055a027

31. *Knoth W.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 5. P. 935. https://doi.org/10.1021/ja00957a013

32. *Miller H.C.*, *Miller N.E.*, *Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 10. P. 1456. https://doi.org/10.1021/ic50020a026

33. *Hamilton E.J.M., Jordan, Meyers E.A. et al.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 18. P. 5335. https://doi.org/10.1021/ic960433w

34. *Kultyshev R.G., Liu J., Meyers E.A. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 21. P. 4913. https://doi.org/10.1021/ic990808o

35. *Kultyshev R.G., Liu J., Meyers E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 15. P. 3333. https://doi.org/10.1021/ic000198o

36. *Kultyshev R.G.*, *Liu S.*, *Shore S.G.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6094. https://doi.org/10.1021/ic0011011

37. *Gabel D., Moller D., Harfst S. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 11. P. 2276. https://doi.org/10.1021/ic00063a014

38. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Kopytin A. V. et al.* // Inorganica Chim. Acta 2021. V. 514. № July 2020. P. 119992. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119992

39. *Kultyshev R.G., Liu J., Liu S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 11. P. 2614. https://doi.org/10.1021/ja0123857

40. *Kubasov A.S., Turyshev E.S., Novikov I. V. et al.* // Polyhedron 2021. V. 206. № June. P. 115347. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115347

41. *Nagasawa K.*, *Narisada M.* // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. № 28. P. 4029. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)94491-5

42. *Swenson D.H.*, *Laster B.H.*, *Metzger R.L.* // J. Med. Chem. 1996. V. 39. № 7. P. 1540. https://doi.org/10.1021/jm950689w

43. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al.* // Inorganica Chim. Acta 2020. V. 507. P. 119589. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589

44. *Azev Y.A.*, *Duelcks T.*, *Lork E.* // Pharm. Chem. J. 2007. V. 41. № 9. P. 495. https://doi.org/10.1007/s11094-007-0111-5

45. *Azev Y., Lork E., Duelcks T. et al.* // Mendeleev Commun. 2003. V. 13. № 6. P. 262. https://doi.org/10.1070/MC2003v013n06ABEH001843

46. *Azev Y., Lork E., Duelcks T. et al.* // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. № 16. P. 3249. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.02.121

47. *Ikeuchi I.*, *Amano T.* // J. Chromatogr. A 1987. V. 396. P. 273. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94064-6

48. *Nagasawa K.*, *Ikenishi Y.*, *Nakagawa Y.* // J. Organomet. Chem. 1990. V. 391. № 2. P. 139. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)80168-Y

49. *Wellum G.R., Tolpin E.I., Soloway A.H. et al.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 8. P. 2120. https://doi.org/10.1021/ic50174a062

50. *Keller D.L., Kester J.G., Huffman J.C. and Todd L.J.* // Inorg.Chem. 1983, V. 22, P. 1143.

51. *Кузнецов И.Ю., Виницкий Д.М., Солнцев К.А. и др.* // Докл. АН СССР 1985, Т. 283, № 4, С. 873.

4.5 Замещённые производные $B_nH_n^{2-}$ с экзо-полиэдрическими связями бор-углерод

Кроме широкого класса карборанов, в которых атомы углерода непосредственно входят в борный остов, известны многочисленные производные полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$, содержащих *экзо*-полиэдрические сявзи B-C [1-8].

Замещённые *клозо*-бораты с *экзо*-полиэдрическими заместителями со связью бор-углерод известны для трёх анионов – $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Можно выделить несколько групп реакций, на основе которых могут быть получены *клозо*-бораты данного типа, – реакции алкилирования, реакции карбонилирования и модификации карбонильной группы и реакции ипсо-замещения.

Так, для гексаборатного аниона, характеризующегося высокой Бренстедовской основностью, реакции алкилирования протекают в основных средах с алкилгалогенидами. В данных условиях могут быть получены моно-, ди- и триалкил-производные [9, 10]. Стоит отметить, что первый заместитель вводится в нейтральных средах, а второй и третий – в сильноосновных. Протонирование борного остова разительно сказывается на процессе алкилирования, поэтому подобные реакции проводят в абсолютированных органических растворителях.

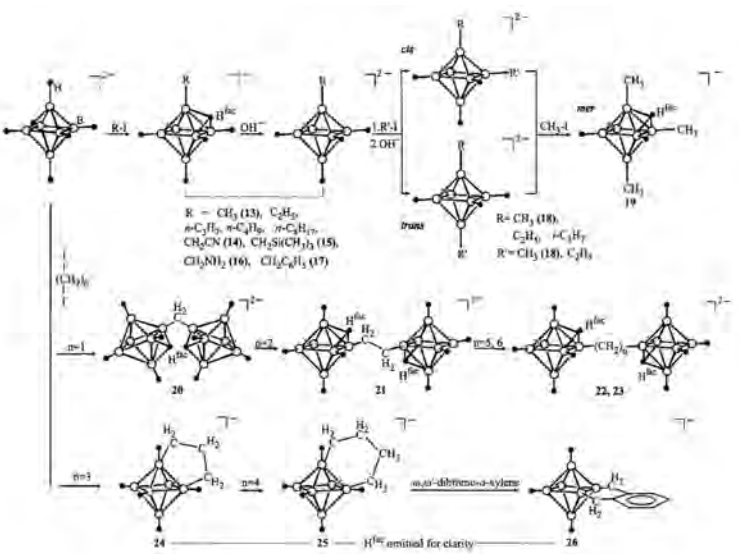


Рис. 4.5.1. Общая схема процессов алкилирования аниона $[B_6H_6]^{2-}$ [3]

Реакцию алкилирования *клозо*-бората $[^nBu_4N]_2[B_6H_6]$ проводили в апротононных полярных растворителях в присутствии избытка алкилиодидов (рис. 4.5.1). Было обнаружено, что реакционная способность снижается с увеличением длины цепи алкильного заместителя [11]. Так, н-октилйодид даёт монозамещённое производное $[B_6H_5H^{fac}(n\text{-}C_8H_{17})]^-$ в условиях значительного избытка и при нагревании до 80 °C. Образующиеся моноал-

кил-*клозо*-гексабораты также сохраняют значительную основность и легко образуют протонированные формы, поэтому реакция останавливается на монозамещённом продукте. Для моно-бензилзамещённого производного клозо-гексаборатного аниона структура была установлена методом РСА [12].

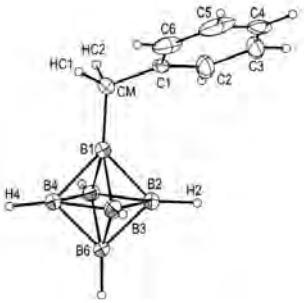


Рис. 4.5.2. Строение аниона $[B_6H_5H^{fac}(n\text{-}C_8H_{17})]^-$ по данным РСА

Структура построена из однозорядных анионов, в которых дополнительный протон центрирован относительной одной из граней кластера. Кроме того, жёсткую ориентацию фенильного кольца заместителя можно связать с наличием нековалентного взаимодействия между электронной плотностью ароматической системы заместителя и дополнительного протона H^{fac}.

Продукты с более высокими степенями замещения могут быть получены при депротонировании сильными основаниями. Так, при добавлении CsOH в 2-пропаноле получают цис- и транс-$Cs_2[B_6H_4RR']$ (R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7; R' = CH_3, C_2H_5) [13]. Долгое время максимальная степень замещения в продуктах составляла три, однако недавно с использованием микроволнового синтеза удалось синтезировать полностью алкилированный гексаборат [14].

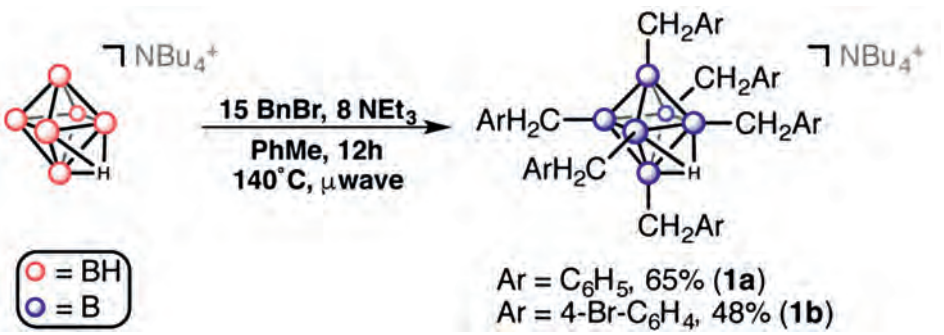


Рис. 4.5.3. Синтез и строение продуктов исчерпывающего алкилирования аниона $[B_6H_7]^-$

Кроме того, по реакции с хлорацетонитрилом, триметилиодметилсиланом, N-(хлорметил) фталимидом и бензилбромидом были синтезированы функциональные гексабораты $[B_6(CH_2CN)H_5H^{fac}]^-$ [15], $[B_6\{CH_2Si(CH_3)_3\}H_5H^{fac}]^-$ [16] $[B_6(CH_2NH_2)H_5H^{fac}]^-$, $[B_6H_5(CH_2C_6H_5)H^X]^-$ [17], соответственно. *Клозо*-гексаборатный анион в результате реакции с ω,ω'-дииодоалканами $I(CH_2)_nI$ (n = 1, 2, 5, 6) образует димерные анионы $[H^{fac}H_5B_6(CH_2)_nB_6H_5H^{fac}]^{2-}$, которые строятся из двух протонированных кластерных анионов, соединённых метиленовыми спейсерами [18]. Стоит также отметить, что в случае 1,3-дийодпропана и 1,4-дийодбутана образуются продукты с пяти- или шестичленными анелированными кольцами. Данные структурных исследований алкилпроизводных аниона $B_6H_6^{2-}$ показывают, что октаэдрический борный остов вытянут в направлении заместителей.

Синтезированы также производные $[B_6(p\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2)H_5H^{fac}]^-$ при реакции $B_6H_6^{2-}$ с пара-бромнитробензолом в ацетонитриле. При хлорировании выделен $Cs_2[B_6(p\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2)Cl_5]^-$ [19].

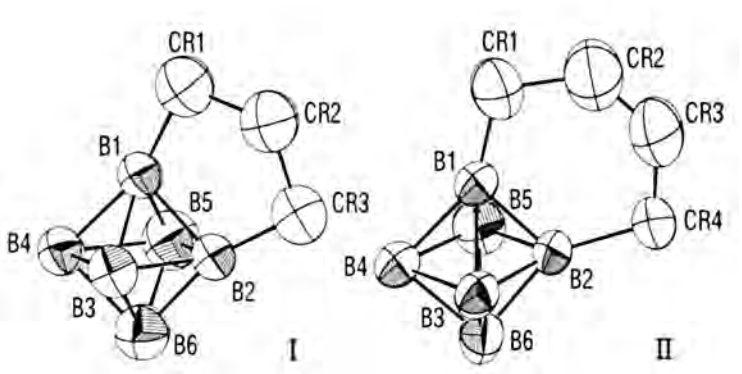


Рис. 4.5.4. Строение дизамещённых производных аниона $[B_6H_6]^{2-}$ с аннелированными группами (атомы водорода не показаны)

Клозо-дека- и додекаборатные анионы вступают в реакции алкилирования под действием сильных алкилирующих агентов или в присутствии катализатора. Так, $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ реагирует с бромидом тропилия с образованием сильно окрашенного стабильного производного тропилия $[2\text{-}B_{10}H_9C_7H_6]^{2-}$ [20]. Окраска образующегося продукта свидетельствует о переносе заряда от аниона к катиону [21]. *Ab initio* молекулярное орбитальное исследование $[2\text{-}B_{10}H_9C_7H_6]^{2-}$ показало наличие дополнительной связывающей орбитали, возникающей в результате полной делокализации электронной пары заместителя [22]. Аналогично протекает реакция и в случае *клозо*-додекаборатного аниона [23].

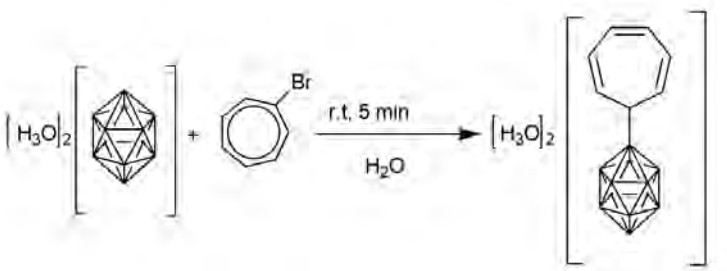


Рис. 4.5.5. Синтез производных *клозо*-додекаборатного аниона с тропилиевой группой.

Моноалкил-*клозо*-декабораты могут быть синтезированы косвенным путём – исходя из замещённых декаборанов. Так, при реакции 1(2)-$B_{10}H_{13}C_2H_5$ с триэтиламином в бензоле образуется анион $[2\text{-}B_{10}H_9C_2H_5]^{2-}$ [24]. Аналогично при обработке гидридом натрия из 6-C_6H_{11}-5SMe_2-$B_{10}H_{11}$ получают моно-циклогексильное производное клозо-декаборатного аниона $[2\text{-}B_{10}H_9C_6H_{11}]^{2-}$ [25], причём *клозо*-остов в данной реакции образуется только при использовании сильных оснований.

В случае более устойчивого *клозо*-додекаборатного аниона реакции алкилирования могут быть проведены в присутствии кислот Льюиса, выполняющих каталитическую (индицирующую) роль. Полностью метилированное производное $[B_{12}Me_{12}]^{2-}$ было получено в результате реакции $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ с триметилалюминием и метлийодидом [26]. Данный клозомер способен обратимо окисляться и восстанавливаться до соответствующего анион-радикала [27] как электрохимически, так и в системе ион церия (4) / борогидрид-анион.

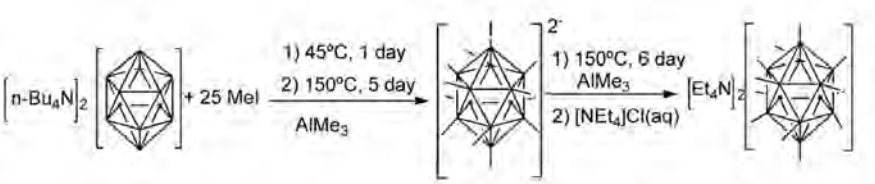


Рис. 4.5.6. Исчерпывающее алкилирование *клозо*-декаборатного аниона.

Клозо-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ реагирует с олефинами в кислой среде с образованием алкильных и полиалкильных производных [28, 29]. Однако данные реакции протекают неселективно с образованием сложной смеси продуктов.

Известны также несколько случаев С-Н активации гетероциклических соединений, протекающей в присутствии солей кластерных анионов бора. При сплавлении 2,2'-бипирдиламина с тетраалкиламмониевыми солями *клозо*-декаборатного аниона было получено монозамещённое производное, в котором атом бора кластера связан с атомом углерода в метаположении одного из пиридильных колец. Строение полученного продукта было подтверждено методом РСА [30].

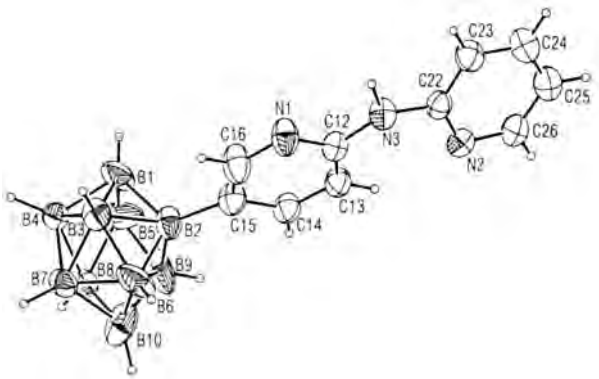


Рис. 4.5.7. Строение аниона $[B_{10}H_9C_6H_4N\text{-}NH\text{-}C_6H_5N]^{2-}$ по данным РСА

Одними из наиболее интересных исходных соединений для получения *клозо*-боратов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-углерод являются карбонильные производные. Реакция аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с оксалилхлоридом в дихлорметане или ацетонитриле при 0 °С приводит к карбонильному производному $[2\text{-}B_{10}H_9CO]^-$ [31]. Данный метод также применим к замещённым *клозо*-декаборатам $[1\text{-}B_{10}H_9SMe_2]^-$ и $[2\text{-}B_{10}H_9NMe_3]^-$, причём карбонильный заместитель селективно встраивается в экваториальный пояс кластера [32].

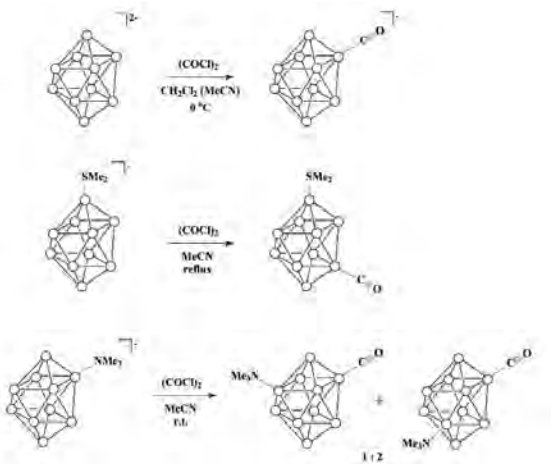


Рис. 4.5.8. Синтез карбонил-*клозо*-декаборатов

Аналогично подобный процесс протекает и для *клозо*-додекаборатного аниона [33]:

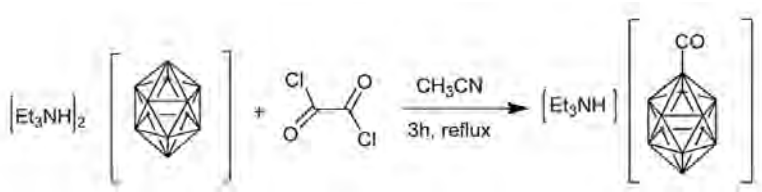


Рис. 4.5.9. Синтез карбонил-*клозо*-додекаборатов

Каталитическим карбонилированием в присутствии $[Co_2(CO)_8]$ получают 1,10-дикарбонильное производное $[1,10\text{-}B_{10}H_8(CO)_2]$ а также моно- и дикарбонильнные производные *клозо*-додекаборатного аниона [34-37]:

$$[B_{12}H_{12}]^{2-} + CO \xrightarrow[1\ 000\ atm,\ 130\ ^oC]{[Co_2(CO)_8]} [B_{12}H_{11}CO]^- + [1,7\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2] + [1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2]$$

Двузамещённый $1,10\text{-}B_{10}H_8(CO)_2$ получен также при реакции $1,10\text{-}B_{10}H_8(N_2)_2$ с CO при 140^0C и давлении 100 МПа [34, 35]. При использовании циклогексана образуется $[C_6B_{11}B_{10}H_7(CO)_2]$ и $[(C_6B_{11})B_{10}H_6(CO)_2]$ [34, 33]. С метаном синтезированы $[CH_3B_{10}H_7(CO)_2]$ и $[(CH_3)_2B_{10}H_6(CO)_2]$ [36]. Взаимодействие дикарбоксильных производных $[1,10\text{-}B_{10}H_8(CO)_2]$ со спиртами и аминами приводит к соответствующим эфирам и амидам [37]. Подобные реакции протекают и с $2\text{-}B_{10}H_9CO^-$ [38-43].

Нейтральные карбонильные производные представляют собой бесцветные, легко сублимирующиеся соединения, которые хорошо растворимы как в полярных, так и в неполярных растворителях. В водных растворах существует равновесие между карбонильной и карбоксильной формами.

$$[B_{12}H_{10}(CO)_2] \overset{H_2O}{\rightleftarrows} (H_3O)^+[B_{12}H_{10}(CO(COOH)]^- \overset{H_2O}{\rightleftarrows} (H_3O)_2^+[B_{12}H_{10}(COOH)_2]^{2-} \overset{OH^-}{\rightarrow} [B_{12}H_{10}(COO)_2]^{4-}$$

Структура $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2]$ была подтверждена методом РСА. Фрагмент B-CO почти линейный (B-C-O 179.18°; B-C 1.543 Å, C-O 1.119 Å). В кристаллическом состоянии протонированная форма дикарбонильного производного существует в бис-диольной цвиттер-ионной форме.

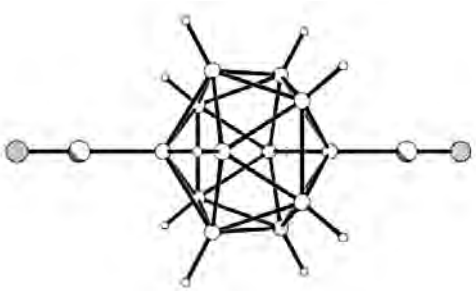


Рис. 4.5.10. Строение бис(карбонил)-клозо-додекаборана

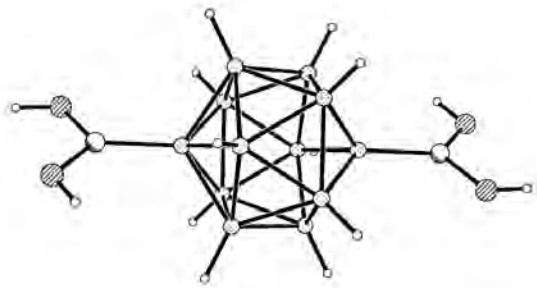


Рис. 4.5.11. Строение бис(метилдиол)-клозо-додекаборана

Так, монокарбонильные и дикарбонильные производные способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения по кратной связи C≡O [38-45]. Данные реакции протекают в достаточно мягких условиях с широким кругом нуклеофильных реагентов. Так, реакция со спиртами приводит к образованию C-борилированных сложных эфиров. Данная реакция протекает как с низшими представителями алифатических спиртов, так и с высшими гомологами и может быть распространена на замещённые глицериды.

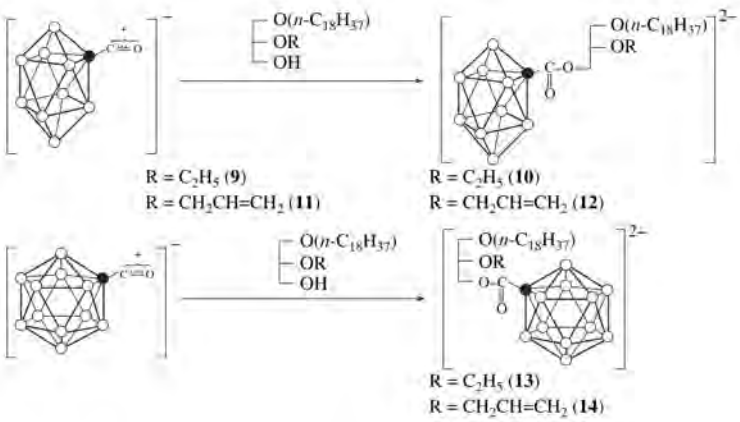


Рис. 4.5.12. Синтез липидов алкильного типа

На основе биогенных аминов был синтезирован ряд борилированных амидов, которые были исследованы как перспективные препараты для БНЗТ. Кроме того, в качестве аминной компоненты были использованы олигопептиды и моноклональные антитела [44, 45].

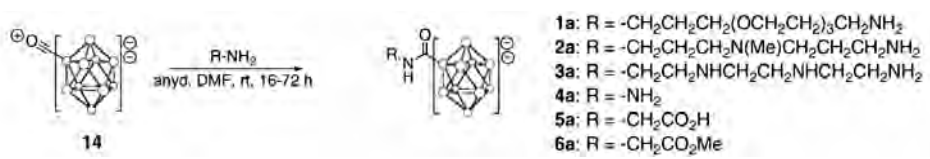


Рис. 4.5.13. Синтез амидов на основе карбонил-*клозо*-декаборатов

Ниже приведена схема ряда реакций с участием моно- и дикарбонилированных производных $B_{12}H_{12}^{2-}$ [28]:

$[B_{12}H_{11}CO]^-$

$\xrightarrow{NH_3}$ $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ [57]

$\xrightarrow{NH_2SO_3H}$ $[B_{12}H_{11}NCO]^{2-}$ [57]

$[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2]$

$\xrightarrow{CH_3OH}$ $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(COOCH_3)_2]^{2-}$ [37]

$\xrightarrow{NaN_3}$ $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(NCO)_2]^{2-}$ [37]

$\xrightarrow{C_6H_5N(CH_3)_2}$ $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(COC_6H_4N(CH_3)_2)_2]^{2-}$ [58]

$\xrightarrow{NH_2OSO_3H}$ $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$ [37]

$[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2]$

$\xrightarrow{C_2H_5OH}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(COOC_2H_5)_2]^{2-}$ [59]

$\xrightarrow{NH_3}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CONH_2)_2]^{2-}$ [37]

$\xrightarrow{NH(C_2H_5)_2}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CON(C_2H_5)_2)_2]^{2-}$ [59]

$\xrightarrow{NH_2NH_2}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CONHNH_2)_2]^{2-}$ [60]

$\xrightarrow{NaN_3}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(NCO)_2]^{2-}$ [37]

$\xrightarrow{NH_2OSO_3H}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(NH_3)_2]^{2-}$ [37, 61]

$\xrightarrow{LiAlH_4}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(CH_2OH)_2]^{2-}$ [62]

$\xrightarrow{Hg(C_2H_5)_2}$ $[1,12\text{-}B_{12}H_{10}(COC_2H_5)_2]^{2-}$ [2]

Интересной особенностью данных производных является способность вступать в перегруппировку Курциуса – с образованием изоцианато-*клозо*-боратов (строение рассмотрено в главе «бор-азот»).

Третья группа реакций, в результате которых образуются замещённые производные с *экзо*-полиэдрическими связями бор-углерод, – реакции ипсо-замещения. Данные процессы подразумевают замещение легко уходящей группы, предварительно введённой в кластер. Такими группами являются атомы галогенов, иодбензол и молекула азота.

Для моно-иод-*клозо*-додекабората $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ были изучены процессы кросс-сочетания в присутствии палладиевых катализаторов. Фенильное производное образуется при взаимодействии $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}I]$ с PhMgBr в 1,4-диоксане [46] или с PhZnCl в тетрагидрофуране [47]. Кроме того, иодо-*клозо*-додекабораты вступают в реакцию Кумада в присутствии паллади-

евых катализаторов. Реакция $[B_{12}H_{10}INH(CH_2Ph)_2]^-$ с 1-нафтилмагнийбромидом в присутствии $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ и CuI приводит к образованию нафтил-замещённого производного [48, 49].

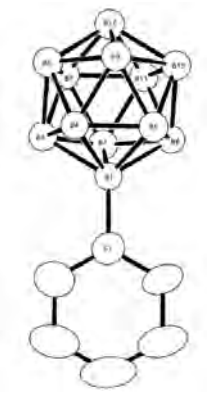


Рис. 4.5.14. Строение фенил-*клозо*-додекаборатного аниона по данным РСА (атомы водорода не показаны)

Аналогично реакция Кумада (Pd и Ni – каталитическая реакция магний-органических соединений с органическими галогенидами с образованием новой связи C-C) была проведена с $Me_3SiC{\equiv}CMgBr$ [50]. Реакцию проводили в условиях микроволнового облучения при умеренном нагревании, что позволило выделить и структурно охарактеризовать продукт с триметилсилильной группой, который затем может быть переведён в соответствующий этинил-*клозо*-додекаборат.

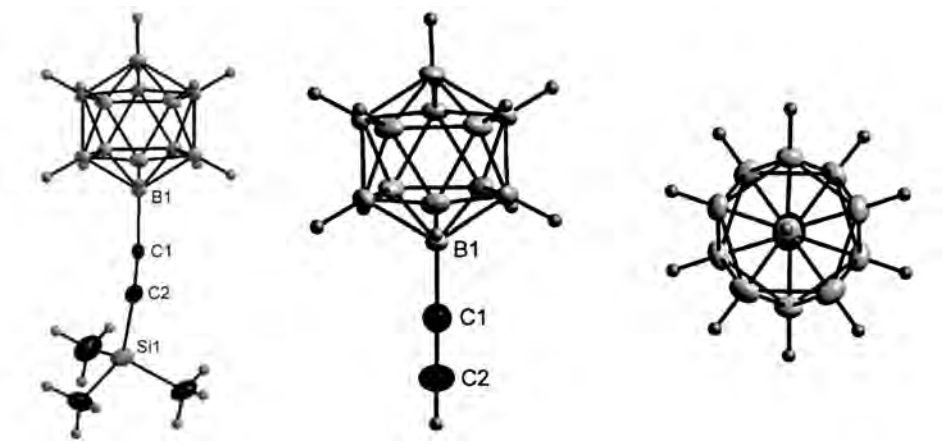
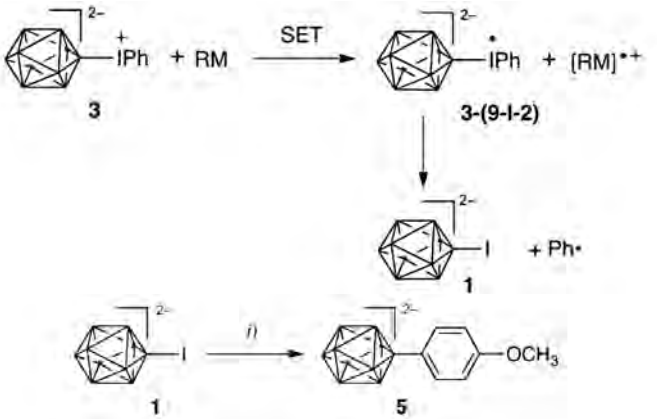


Рис. 4.5.15. Строение продукта реакции Кумада для *клозо*-додекаборатного аниона и этинил-*клозо*-додекаборатного аниона по данным РСА.

В случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ реакции кросс-сочетания по типу Кумада были изучены для иодониевого производного $[1\text{-}B_{10}H_9IPh]^{1-}$ [51]. Для данного процесса предполагается ступенчатый механизм, на одной из стадий которого образуется анион $[1\text{-}B_{10}H_9I]^{2-}$. Анион $[1\text{-}B_{10}H_9I]^{2-}$ далее вступает в реакцию кросс-сочетания.



(i) 4-$MeOC_6H_4MgBr$, PEPPSI-IPr, THF,

Рис. 4.5.16. Кросс-сочетание по типу реакции Кумада для иодоний-*клозо*-додекабората

Арилиодо-производные *клозо*-декаборатного аниона также легко вступают в реакцию с цианид-ионом с образованием циано-замещённых *клозо*-декаборатов [52 - 54]

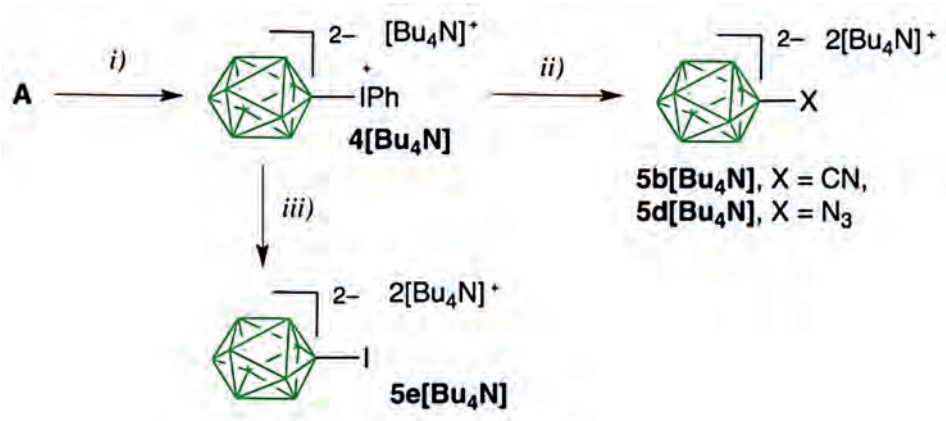


Рис. 4.5.17. Синтез замещённых *клозо*-декаборатов с псевдогалогенидными заместителями.

Циано-*клозо*-бораты также образуются при действии ультрафиолетового излучения на растворы анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Br_{10}]^{2-}$, $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$, $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ в присутствии цианид иона [55]. Данные процессы нерегиоселективны и позволяют ввести от 3 до 9 циано-заместителей.

Анион $[B_6H_6]^{2-}$ способен вступать в реакции цианирования по радикальному механизму [56]. Реакция с дицианом, образующимся *in situ*, приводит к образованию двух продуктов монозамещённого производного $[B_6H_5(CN)]^{2-}$ и цис-дизамещённого продукта $[B_6H_4(CN)_2]^{2-}$. Для монозамещённого производного структура была установлена кристаллографически.

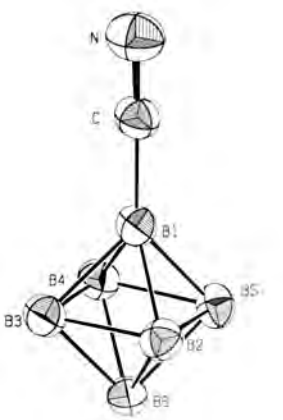


Рис. 4.5.18. Строение аниона $[B_6H_5(CN)]^{2-}$ по данным РСА.

Как уже отмечалось ранее, реакции замещения B-H связей на C-H связи в полиэдрических анионах $B_nH_n^{2-}$ в основном ограничены структурами с n=6, 10, 12.

В анионе $B_{11}H_{11}^{2-}$ это приводит к раскрытию борного остова. Так, реакция $B_{11}H_{11}^{2-}$ с KCN в водном растворе при нагревании даёт *нидо*-структуру 7-$B_{11}H_{10}CN^{2-}$, осаждаемую из раствора объёмными катионами (Cs^+, $(C_2H_5)_4N^+$ и т.п.). При дальнейшем взаимодействии с KCN образуется однозамещённый анион 7,9-$B_{11}H_{11}CN^{2-}$ [63]. Исследованы структуры 7-$B_{11}H_{11}CN^{2-}$, 7,9-$B_{11}H_{10}(CN)_2^{2-}$, 2-$B_{11}H_{10}CN^{2-}$, 2,3-$B_{11}H_9(CN)_2^{2-}$, 2,6-$B_{11}H_9(CN)_2^{2-}$ [64].

Взаимодействие $B_9H_9^{2-}$ с 1,6-$(CH_3)_2SB_{10}H_8CO$ в CH_3CN протекает аналогично реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ [58]. Однако даже недостаток карбонильного реагента приводит к образованию дизамещённого аниона [65]:

$$B_9H_9^{2-} + 2(CH_3)_2SB_{10}H_8CO \rightarrow [(CH_3)_2SB_{10}H_8COH]_2B_9H_7^{2-}$$

В щелочной среде происходит частичное депротонирование боранильного дикетона [65]:

$$[(CH_3)_2SB_{10}H_8COH]_2B_9H_7^{2-} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\leftrightarrow}} [(CH_3)_2SB_{10}H_8CO]_2HB_9H_7^{3-} + H^+$$

ЛИТЕРАТУРА к разделу 4.5

1. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М. Наука. 2009, 486.
2. *И.Б. Сиваев, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Коорд. химия. 1991, 17 т., 881.
3. *W. Preetz and G. Peters,* Eur. J. Inorg. Ghem. 1999, 1831.
4. *I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov and D. Naoufal,* Collect. Czech. Chem. Commun. 2010, 75b, 1149.
5. *K.Yu. Zhizhin, A.P.Zhdanov, N.T. Kuznetsov,* Russ. J. Inorg. Chem. 2010, 55b, 2089.
6. *O. Volkov, P. Paetzold,* J. Organomet. Chem. 2003, 680b, 310.
7. *И.Б. Сиваев,* Ж. Неорган. химии, 2019, т.64, 789.
8. *I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Sjöberg,* Collect. Czech. Chem. Commun, 2002, 67b, 679.
9. *W. Lübbe, A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1994, 49b, 1115.
10. *J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1995, 50b, 623.
11. *A. Heinrich, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1988, 43b, 1327.
12. *B. Steuer, G. Peters, W. Preetz,* Inorganica Chimica Acta, 289, 1999, 70.
13. *J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1995, 50b, 772.
14. *J.C. Axtell, K.O. Kirlikovali, D.Jung, R.M. Dziedzic, A.L. Rheingold, A.M. Spokoyny.* Organometallics 2017, 36, 6, 1204–1210
15. *A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1994, 49b, 471.
16. *J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1995, 50b, 1025.
17. *A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1994, 49b, 1267.
18. *W. Lübbe, W. Preetz,* Z. Naturforsch. 1996, 51b, 545.
19. *S. Zander, C. Drewes, W. Preetz,* IMEBORON, PA-05 Durnam, 1999.
20. *Harmon K.M., Harmon A.B., MacDonald A.A.:* J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 323
21. *Harmon K.M., Nelson T.E., Stachowski B.M.:* J. Mol. Struct. 1995, 350, 135.
22. *Harmon K.M., Gill S.H.:* J. Mol. Struct. 2002, 607, 181
23. *Harmon K.M., Harmon A.B.:* J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 4093
24. *Heying T.L., Naar-Colin C.:* Inorg. Chem. 1964, 3, 282
25. *Tolpin E.I., Mizusawa E., Becker D.S., Venzel J.:* Inorg. Chem. 1980, 19, 1182.
26. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.:* J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5601
27. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.:* Chem. Commun. 1999, 2039
28. *Knoth W.H., Miller H.C., England D.C., Parshall G.W., Muetterties E.L.:* J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 1056.
29. *Knoth W.H., Sauer J.C., England D.C., Hertler W.R., Muetterties E.L.:* J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3973.
30. *C. Nachtigal, W. Preetz.:* Z. Naturforsch. 1996, 51 b, 1559.
31. *Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F.:* Inorg. Chem. 1992, 31, 2889.
32. *Hertler W.R., Knoth W.H., Muetterties E.L.:* Inorg. Chem. 1965, 4, 288.
33. *D.S. Wilbur, M.K. Chyan, D.K. Hamlin and M.A. Perry,* Bioconjugate Chem., 2009, 20, 591–602.
34. *Knoth W.H, Sauer J.C., Miller H.C., Muetterties E.L.:* J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 115
35. *Knoth W.H.:* J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 935.
36. *Knoth W.R.:* Organometallics 1985, 4, 207
37. *Knoth W.H., Sauer J.C., Balthis J.H., Miller H.C., Muetterties E.L.:* J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 4842.
38. *Lisovskii M.V., Plyavnik N.V., Serebrennikova G.A., Zhizhin K.Yu., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.:* Russ. J. Inorg. Chem. 2005, 50, 20.

39. *Wilbur D.S., Hamlin D.K., Chyan M.-K., Vessella R.L., Wedge T.J., Hawthorne M.F.:* Bioconjugate Chem. 2007, 18, 1226.
40. *Wilbur D.S., Thakar M.S., Hamlin D.K., Santos E.B., Chyan M.-K., Nakamae H., Pagel J.M., Press O.W., Sandmaier B.M.:* Bioconjugate Chem. 2009, 20, 1983.
41. *Wilbur D.S., Hamlin D.K., Chyan M.-K., Brechbiel M.W.:* Bioconjugate Chem. 2008, 19, 158.
42. *Wilbur D.S., Chyan M.-K., Hamlin D.K., Perry M.A.:* Nucl. Med. Biol. 2010, 37, 167.
43. *Wilbur D.S., Chyan M.-K., Nakamae H. et al. //* Bioconjug. Chem. 2012. V. 23. № 3. P. 409.
44. *Klyukin, I.N., Selivanov, N.A., Bykov, A.Y. et al.* Russ. J. Inorg. Chem. 65, 1547–1551 (2020).
45. *Klyukin, I.N., Selivanov, N.A., Bykov, A.Y. et al.* Russ. J. Inorg. Chem. 65, 1637–1641 (2020).
46. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.:* Inorg. Chem. 1998, 37, 1544.
47. *Zakharkin L.I., Zhigareva G.L.:* Russ. J. Gen. Chem. 2001, 71, 83.
48. *Grüner B., Bonnetot B., Mongeot H.:* Collect. Czech. Chem. Commun. 1997, 62, 1185.
49. *D. Gabel, S. Mai and O. Perleberg,* J. Organomet. Chem., 1999, 581, 45–50.
50. *A. Himmelspach, M. Finze, A. Vöge, D. Gabel.:* Z. Anorg. Allg. Chem. 2012, 638, (3-4), 512
51. *E. Rzeszotarska, I. Novozhilova, P. Kaszynski.:* Inorg. Chem. 2017, 56, 14351.
52. *P. Kaszynski and B. Ringstrand.:* Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 6576
53. *L. Jacob, E. Rzeszotarska, A. Pietrzak, V. G. Young, P. Kaszyński.:* Eur. J. Inorg. Chem., 2020, 3083
54. *Kapuscinski, S., Abdulmojeed, M.B., Schafer, T.E., Pietrzak, A., Hietsoi, O., Friedli, A.C., Kaszynski, P.:* Inorg. Chem. Front., 2021,8, 1066
55. *Trofimenko S.:* J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 1899.
56. *W. Preetz, A. Franken und M. Rath.:* Z. Naturforsch. 1993, 48b, 598.
57. *F. Alam, A.H. Soloway, R.E. Barth at al,* J. Med. Chem. 1989, 32b, 2326.
58. *W.H. Knoth, N.E. Miller, W.R. Hertler,* Inorg. Chem. 1967, 6b, 1977.
59. *F. Haslinger, A.H. Soloway, D.H. Batler,* J. Med. Chem. 1966, 9b, 581.
60. *J. Schaefger, H.C, Miller, J.C. Sauer, W.H. Sharkey, J. Polym.* Sci. Part. A-1. 1971, 9b, 51.
61. *W.R. Hertler, M.S. Raasch, J. Amer.* Chem. Soc. 1964,86b, 3661.
62. *G.T. King, N.C. Miller,* Inorg. Chem 1986, 25b, 4309.
63. *D.F. Gaines, A.N. Bridges, R.K. Hayashi,* Inorg. Chem.1994, 33b, 1243.
64. *S.Z. Konieczka, F. Schlüter, C. Sindorf at al,* Chem. Eur. J. 2018, 24b, 3528.
65. *E.H. Wong, M.G. Gatter,* Inorg. Chim. Acta. 1982, 61b, 95.

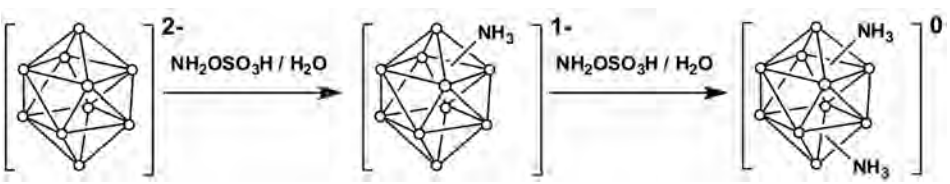
4.6 Замещённые производные $B_nH_n^{2-}$ с экзо-полиэдрическими связями бор-азот и бор-фосфор

Производные этого класса являются одной из самых обширных групп замещённых кластеров бора и уступают по числу синтезированных соединений только галогенированным *клозо*-боратам.

Наиболее общей методикой для синтеза аммонио-*клозо*-боратов $[B_nH_{n-x}(NH_3)_x]^{2-X-}$ (n = 9 – 12, X = 1, 2) является реакция кластерного аниона бора $B_nH_n^{2-}$ с О-гидроксиламин-сульфоновой кислотой в качестве электрофильного реагента. Из-за весьма высокой основности замещённые продукты выделяются в протонированной форме [1]. Так, в случае *клозо*-гексаборатного аниона процесс не идёт, а в случае *клозо*-нонаборатного аниона – реакция протекает при комнатной температуре в среде ДМСО [2].

$$[B_9H_9]^{2-} + NH_2OSO_3H \xrightarrow[\text{ДМСО } T_{комн.}]{} [1\text{-}B_9H_8NH_3]^- + HSO_4^-,$$

Аммонио-*клозо*-дека- и додекабораты могут быть получены действием О-гидроксиламин-сульфоновой кислоты на анионы $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) [3]. Реакция протекает в водном растворе при 0°C. При этом происходит практически одновременное образование моно- и дизамещённых продуктов.



Второй заместитель вводится в положения 3 или 4 в случае 2-аммонио-*клозо*-декабората и в положение 10 – в случае аниона $[1\text{-}B_{10}H_9NH_3]^-$. Причём орто- и мета-изомеры образуются в равных количествах и разделяются дробной кристаллизацией.

В результате аминирования аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ образуется смесь изомеров положения: 1,12$[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$, 1,7$[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$ и незначительное количество 1,2$[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$. При перекристаллизации диамина $[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$ из водно-спиртовой смеси получены монокристаллы состава $[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]\times0{,}5H_2O$.

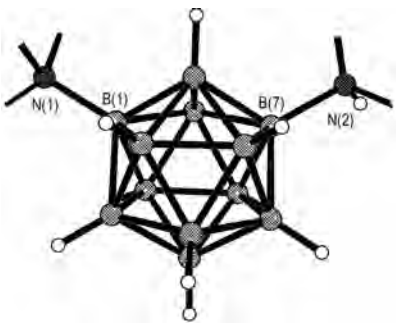


Рис. 4.6.1. Молекулярная структура $[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$ по данным РСА.

По данным РСА кристаллы такого соединения построены из двух сортов независимых идентичных нейтральных молекул $[B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$, на которые приходится одна молекула кристаллизационной воды. Анализ рентгеноструктурных данных показывает, что в качестве основного продукта реакции образуется нейтральное *мета*-диаминозамещённое соединение $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$. Молекулы $[1,7\text{-}B_{12}H_{10}(NH_3)_2]$ сохраняют икосаэдрическую геометрию «материнского» аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Среднее значение длины связи B-B 1,782 Å обычно для связей в кластерах бора. Связь N-B (1,542 Å) имеет практически ту же длину, что и в $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ (1,535(11) Å) [4].

Образование другого класса замещённых *клозо*-боратов на основе $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 9, 10, 12) – нитрозо- и нитропроизводных – характерно почти для всего ряда высших бороводородных анионов. Данный процесс быть осуществлён в том числе в условиях электрохимического окисления. Электрохимическим окислением солей $(Bu_4N)[B_6H_7]$ и $(Bu_4N)_2[B_9H_9]$ в присутствии нитрит-иона и диазабициклоундецена в CH_2Cl_2 получают соответствующие нитропроизводные $[B_6H_5(NO_2)]^{2-}$ [5] и $[1\text{-}(NO_2)B_9H_8]^{2-}$ [6].

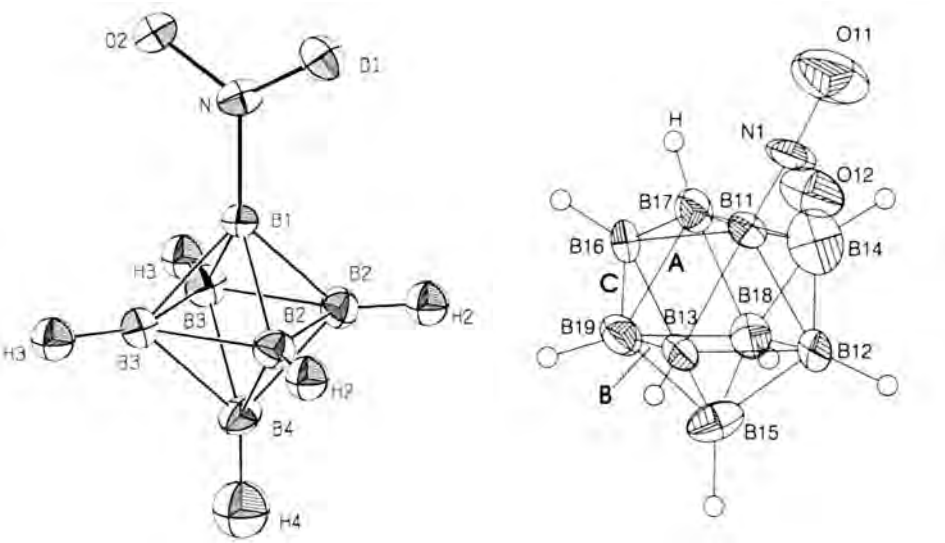


Рис. 4.6.2. Строение анионов $[B_6H_5(NO_2)]^{2-}$ и $[1\text{-}B_9H_8(NO_2)]^{2-}$ по данным РСА

Взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона с диоксидом азота приводит к образованию ряда замещённых продуктов в зависимости от условий реакции. При барботировании NO_2 через водный раствор *клозо*-декаборатного аниона образуется $[\mu\text{-}(NO)\text{-}(B_{10}H_9)_2]^{3-}$, содержащий мостиковую нитрозо-группу в апикальном положении [7, 8]. Строение данного соединения было установлено методом РСА (рис. 4.6.3):

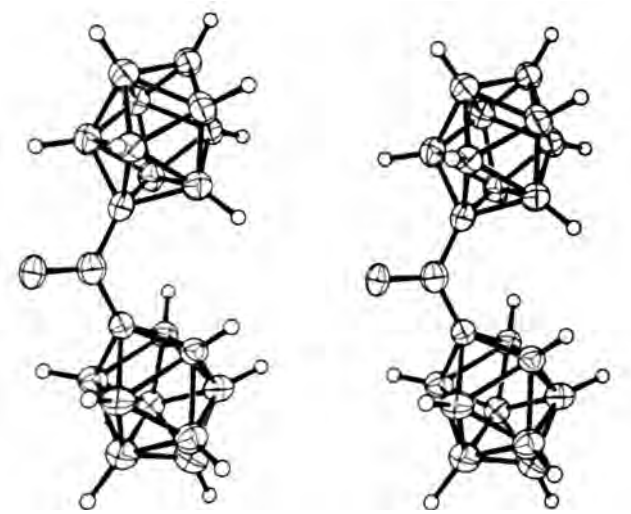
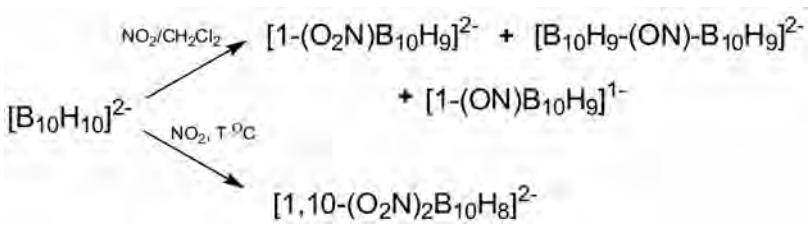


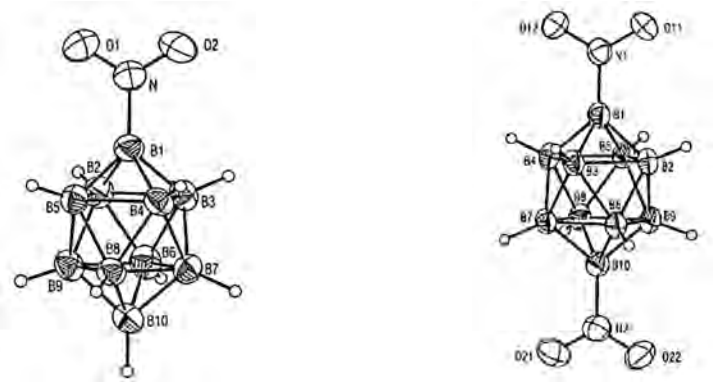
Рис. 4.6.3. Строение аниона $[\mu\text{-}(NO)\text{-}(B_{10}H_9)_2]^{3-}$ по данным РСА

Длина *экзо*-полиэдрической связи B−N составляет 1,51Å и 1,46 Å, что несколько короче одинарной связи бор-азот в аминопроизводных. Данный факт свидетельствует о наличии сопряжения и частичной кратности *экзо*-полиэдрической связи.

Аналогичная реакция в среде органических растворителей приводит к образованию смеси анионов $[\mu\text{-}(NO)\text{-}(B_{10}H_9)_2]^{3-}$, $[1\text{-}(NO_2)\text{-}B_{10}H_9]^2$ [9] и $[1\text{-}(NO)\text{-}B_{10}H_9]^{1-}$ [10]. Дизамещённые нитропроизводные образую тся при пропускании избытка нитрующего агента [11]:



Каждый из образующихся продуктов может быть выделен с помощью ионообменной хроматографии. Согласно данным РСА монокристаллов полученных продуктов нитрования (рис.4.6.4) длина связи бор-азот составляет 1,53-1,54 Å, что практически соответствует длине одинарной связи B−N. При этом введение нитрогрупп мало сказывается на геометрии самого кластера.



а) б)

Рис. 4.6.4. Строение анионов $[1\text{-}(O_2N)B_{10}H_9]^{2-}$ (а) и $[1,10\text{-}(O_2N)_2B_{10}H_8]^{2-}$ (б) по данным РСА.

Интересен тот факт, что между нитро-, нитрозо- и аминопроизводными возможны взаимные превращения. Нитро-клозо-гексаборат может быть переведён в амино-производное, нитрозо- или диаза-гексабораты. Строение продуктов зависит от типа восстановителя [12–14]. В присутствии солей железа (2) нитро- и нитрозо-производные восстанавливаются до соответствующих аминов. Восстановление алюминием в растворах щелочей приводят к образованию диаза-формы.

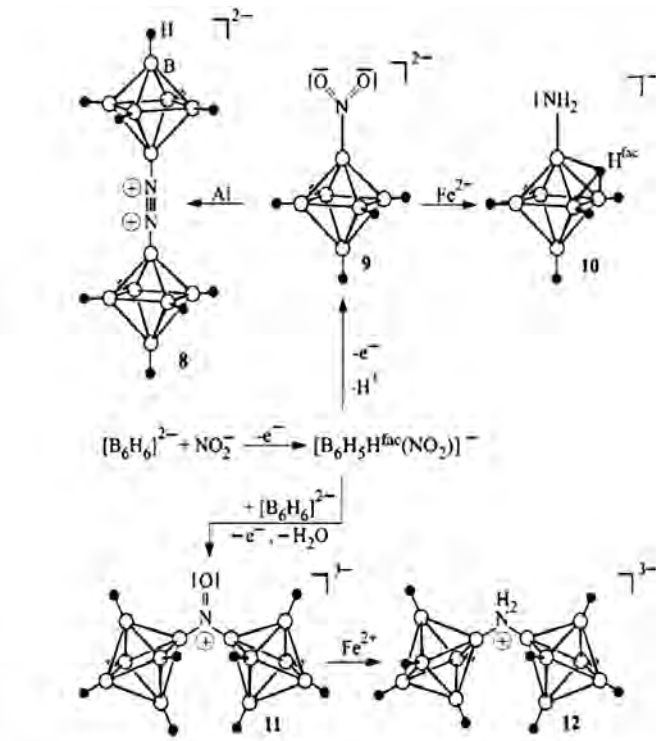
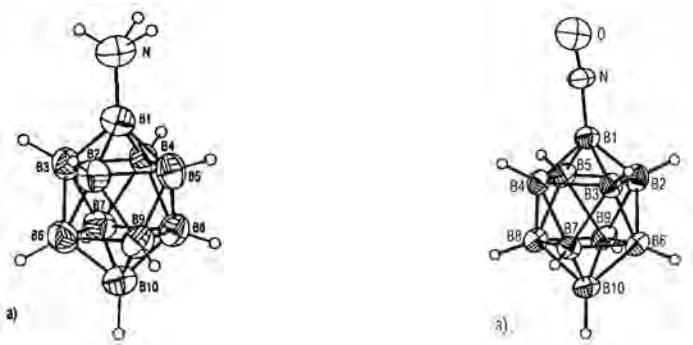


Рис. 4.6.5. Замещённые $B_6H_6^{2-}$ с B-N связями.

Нитропроизводное *клозо*-нонаборатного аниона $[1\text{-}(NO_2)B_9H_8]^{2-}$ в водном щелочном растворе сульфата железа(II) способно восстанавливаться до аминопроизводного $[1\text{-}(NH_2)B_9H_8]^{2-}$.

1-нитропроизводное аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ может быть восстановлено до 1-аммонио-*клозо*-деакабората действием алюминия в щелочной среде [4], для которого методом РСА установлена кристаллическая структура (рис. 4.6.6).

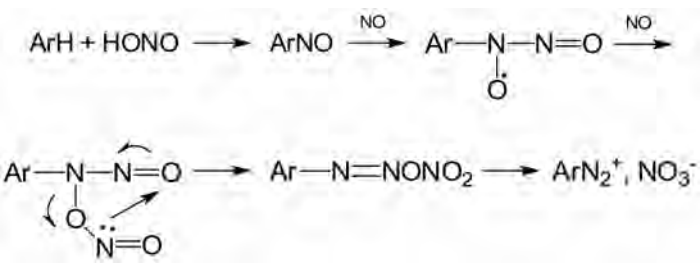


а) б)

Рис. 4.6.6. Строение анионов $[1\text{-}(H_3N)B_{10}H_9]^{1-}$ (а) и $[1\text{-}(ON)B_{10}H_9]^{1-}$ (б) по данным РСА.

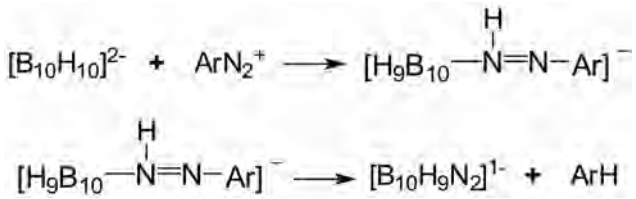
В случае нитрозогруппы связь B−N значительно укорочена (1,46 Å), что связано с наличием сопряжения между кластером и положительно заряженной *экзо*-полиэдрической группой (рис. 4.6.6б). Искажение борного остова (уменьшение длины связей между апикальным атомом бора, связанным с заместителем, и близлежащими экваториальными борными атомами) связано с перераспределением электронной плотности в кластере.

Иной электрофильный процесс протекает при воздействии на *клозо*-декаборатный анион азотистой кислоты [15]. На первой стадии образуется неустойчивый интермедиат, при восстановлении которого получают 1,10-бисдиазо-*клозо*-декаборат. Для данного процесса был предложен механизм, характерный для органических ароматических соединений:



Для установления закономерностей влияния положительно заряженных *экзо*-полиэдрических диаза-групп на строение остова авторами [16] были проведены исследования фотоэлектронных спектров. Данные спектральных исследований подтверждают наличие сопряжения в системе и хорошо согласуются с данными РСА (рис. 4.6.7). Длина связей бор-азот составляет 1,50Å, а связи в апикальных поясах укорочены.

Диазо-*клозо*-декабораты образуются также в результате реакции аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с солями арилдиазония [17]. Данный процесс может быть представлен как «миграция» диазо-группы.



Указанный метод позволяет с выходом около 40% и высокой селективностью получать моно-диазопроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

Нуклеофильное замещение в высших *клозо*-боратах протекают с отщеплением *экзо*-полиэдрического гидрид-иона, поэтому их классифицируют по типу реагента, связывающего гидрид-ион – электрофильного индуктора. Для данных процессов предполагают следующий механизм:

В целом подобные реакции могут быть разделены по типу используемого индуктора: реакции нуклеофильного замещения, протекающие с участием кислот Льюиса и Бренстеда в качестве электрофильных индукторов, реакции с участием комплексов анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с электрофилами ($[B_nH_n{*}(E)x]^{2-x-}$, n = 6, 9, 10, 12), реакции с сопряжёнными карбокатионами и C-H-кислотами, которые содержат нуклеофильный центр и электрофильный индуктор одновременно.

В присутствии протонных кислот *клозо*-декаборатный и додекаборатный анионы реагируют с органическими нитрилами различного строения с образованием нитрилиевых производных [18, 19]. Строение одного из соединений было подтверждено методом РСА.

Взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона с нитрилами в присутствии безводного хлороводорода приводит к образованию производных с эквато-

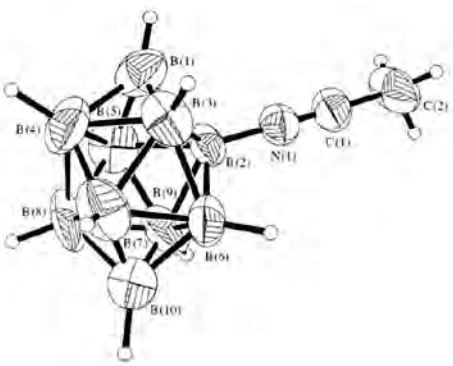
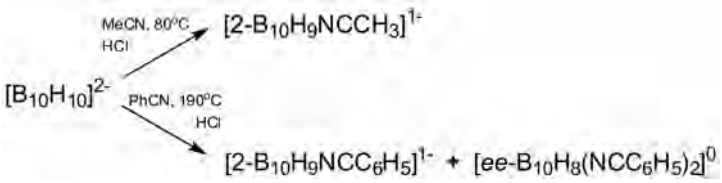


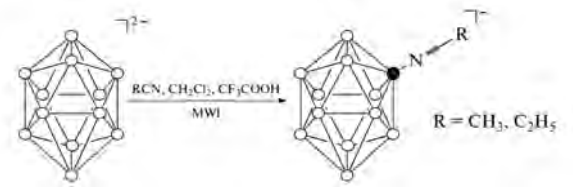
Рис. 4.6.7. Молекулярная структура $[1,10\text{-}(N_2)_2B_{10}H_8]^0$

риальным расположением заместителей. Процесс протекает ступенчато и зависит от температуры, так, дизамещённые *клозо*-декабораты удаётся получить лишь при температурах свыше 180°C:



Образующиеся нитрилиевые производные в условиях реакции взаимодействуют с галогеноводородами с образованием продуктов нуклеофильного присоединения, что заметно снижает выход *клозо*-декаборатов с нитрилиевыми заместителями, а также усложняет их выделение. Кроме того, свободные нитрилы как слабые основания Бренстеда также могут взаимодействовать с безводными галогеноводородами. Протонирование нитрилов уменьшает их нуклеофильность, в связи с чем введение второго заместителя в кластер протекает при высоких температурах.

Несмотря на то, что ряд исследователей предполагало, что получение нитрилиевых производных $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ невозможно [20], с использованием методов микроволнового синтеза удалось синтезировать ряд додекаборатов с нитрилиевыми заместителями [21]:



Протонированные формы анионов $[B_9H_{10}]^-$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ также легко вступают в реакцию с органическими нитрилами с образованием нитрилиевых производных [22, 23]. Так, при взаимодействии ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с ацетонитрилом происходит образование 2-этилидинаммонио-*клозо*-декабората. Реакция протекает в мягких условиях и с высоким выходом. Для данного процесса предполагается следующая схема:

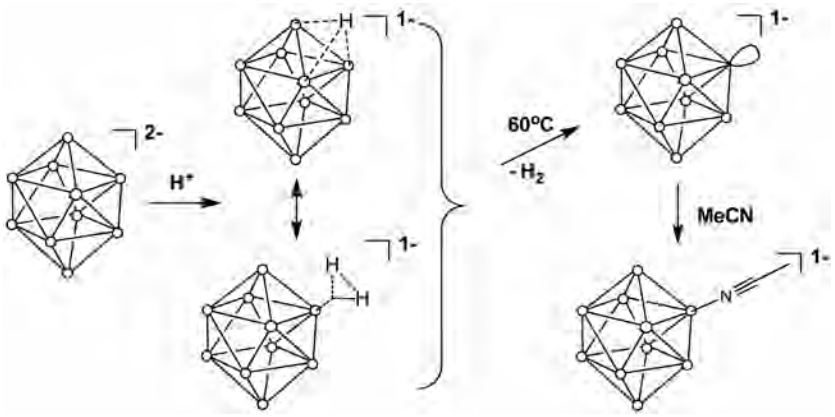
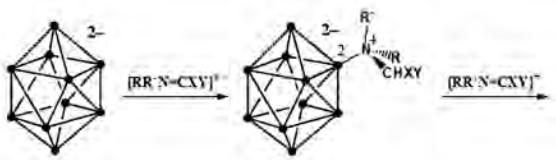


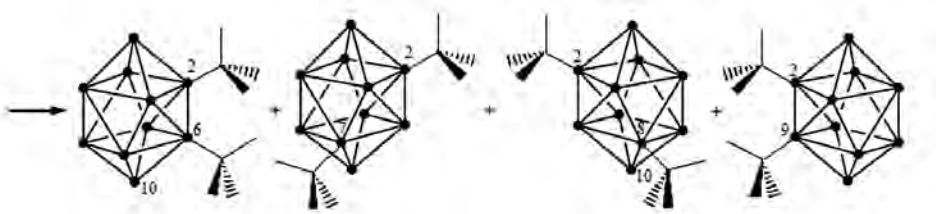
Рис. 4.6.9. Схема образования связи B-N в $B_{10}H_{10}^{2-}$

Сопряжённые карбокатионы содержат в своем составе индуктор и нуклеофильный гетероатом. Так, взаимодействие солей *клозо*-декаборатного аниона с солями иминия (образующихся как *in situ* из *N,N*–дизамещённых формамидов под действием трихлорида-оксида фосфора (V), так и выделенных в индивидуальном виде) приводит к последовательному образованию моно- и дизамещённых продуктов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-азот [24].

По строению выделенные продукты – анионные монозамещённые или нейтральные дизамещённые соединения с *экзо*-полиэдрическими связями бор-азот. Следует отметить, что па́ры геометрических изомеров 2,7– и 2,8–, как и па́ры геометрических изомеров 2,6– и 2,9– являются *энантиомерами*. Они не могут быть совмещены в пространстве и проявляют свойство *хиральности*, оставаясь при этом химически эквивалентными.



$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ $[2\text{–}B_{10}H_9\{NRR'(CHXY)\}]^-$



2,6–, 2,7–, 2,8– и 2,9– изомеры $[B_{10}H_8\{NRR'(CHXY)\}_2]^0$; X, Y = H, Cl.

Основным продуктом взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона с *N,N*-диметилформамидом и трихлоридом-оксидом фосфора (V) является нейтральный дизамещённый 2,7(8)–бис(*N,N*–диметил–*N*–хлорметиламмоний)октагидро-*клозо*-декаборан. Для одного из изомеров методом РСА была установлена структура, отобран монокристалл одного из энантиомеров (рис. 4.6.10).

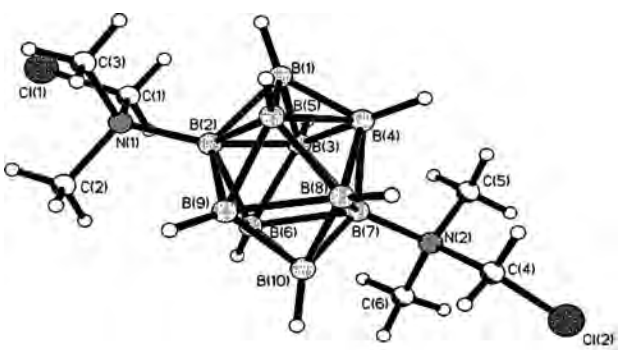
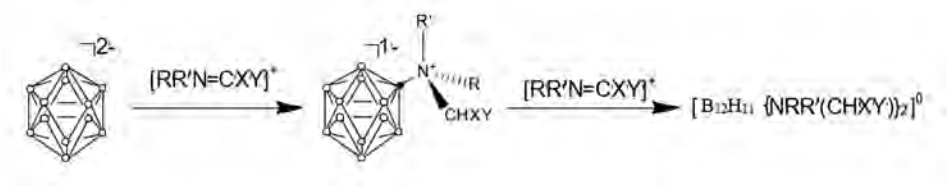


Рис. 4.6.10. Молекулярная структура $[2,7\{NMe_2(CH_2Cl)\}_2B_{10}H_8]$

Аналогичным образом протекает взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона с другими реагентами Вильсмейера, образуемыми *in situ* при взаимодействии *N*-формилморфолина ($O(CH_2CH_2)_2N–CHO$) и *N*метилформанилида (Ph(Me)N–CHO) с трихлоридом-оксидом фосфора (V). Относительные выходы 2,7(8)– и 2,6(9)–замещённых продуктов равны соответственно 60 и 10% для *N*-формилморфолина, 50 и 5% для *N*-метилформанилида, однако абсолютные суммарные выходы продуктов остаются достаточно низкими и составляют около 10–15%. Следует отметить, что при взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона с реагентами Вильсмейера, выделенными в индивидуальном состоянии, образование наиболее устойчивых 2,7(8)– и 2,6(9)–дизамещённых изомеров с алкиламмониевыми заместителями происходит с более высокими выходами. Он составляет 80 и 15% для хлорида *N*,*N*–диметил–*N*–хлорметиленаммония $[Me_2N=CHCl]Cl$, 70 и 9% для хлорида *N*,*N*–диметил–*N*–дихлорметиленаммония $[Me_2N=CCl_2]Cl$, и 60 и 5% для иодида *N*,*N*–диметил–*N*–метиленаммония $[Me_2N=CH_2]I$. При этом абсолютный суммарный выход продуктов достаточно высок и достигает 90%.

Таким образом, при взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона с солями иминия 2,6(9)–дизамещенных продуктов образуется примерно в 7-10 раз меньше, чем продуктов, где заместители занимают положения 2 и 7(8). Это связано со стерическими затруднениями образования 2,6(9)–изомера с объёмными заместителями, и позволяет сделать вывод о региоселективном влиянии первой введенной *экзо*-полиэдрической алкиламмониевой группировки на характер дальнейшего замещения.

Реакционная способность додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2–}$ в реакциях этого типа оказывается несколько ниже [25]. Это сказывается в первую очередь на степени замещения. В отличии от реакций с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2–}$ удаётся выделить как моно- так и дизамещённые продукты с *экзо*-полиэдрические связи бор-азот. Выход монозамещённых продуктов реакций с *экзо*-полиэдрической связью бор-азот не превышает 10–15%.



Два нейтральных соединения $[1,7–B_{12}H_{10}\{NMe_2(CH_2Cl)\}_2]$ (рис. 4.6.11) и $[1,7–B_{12}H_{10}\{NMePh(CH_2Cl)\}_2]$ были охарактеризованы методом РСА монокристаллов. Эти соединения образуются при взаимодействии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2–}$ с *N,N*-диметилформамидом и *N*-метилформанилидом, соответственно, в присутствии трихлорида-оксида фосфора (V). Первое из этих соединений может быть получено и при взаимодействии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2–}$ с *N*,*N*–диметил–*N*–хлорметиленаммонием хлоридом (реагент Вильсмейера виндивидуальном состоянии).

В ряде случаев при использовании органических соединений, обладающих незначительной C-H и N-H кислотностью, удаётся провести *экзо*-полиэдрическое замещение атомов водорода. Замещённые *клозо*-декабораты

с *экзо*-полиэдрической связью бор-азот также образуются при сплавлении $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ с 2-аминопиридином [26]. В результате данной реакции образуется необычный 2,9-дизамещённый продукт, содержащий пятичленный гетероцикл B-B-N-C-N (рис. 4.6.12).

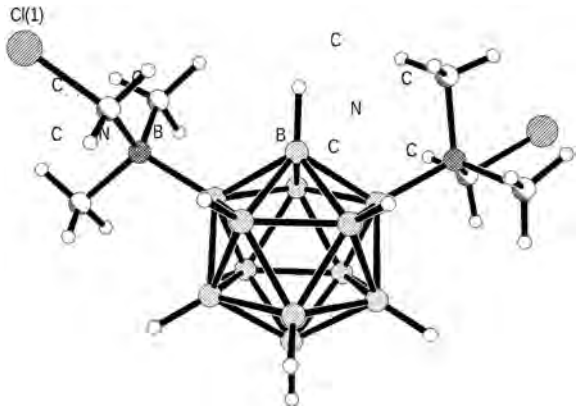


Рис. 4.6.11. Молекулярная структура $[1,7–B_{12}H_{10}\{NMe_2(CH_2Cl)\}_2]$.

Образование подобного продукта объясняется стерическими факторами. Также образование пятичленного циклического заместителя сказывается на геометрии борного остова – происходит удлинение связей в экваториальном поясе. Длины связей B2-N1 и B9-N2 составляют 1,541Å и 1,505Å соответственно, что соответствует значению для одинарной связи бор-азот в аналогичных соединениях.

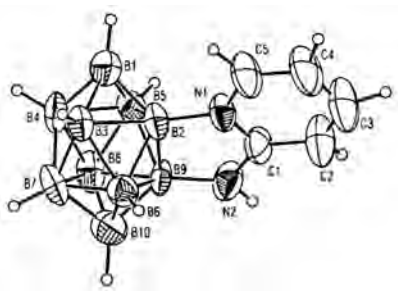


Рис. 4.6.12. Структура аниона $[2,9\text{-}\{N,N'\text{-}[2\text{-}NH(C_5H_4N)]\}B_{10}H_8]^{1-}$ по данным РСА

Клозо-додекаборат $((C_4H_9)_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ реагирует с 2,2’-бипиридилом с образованием монозамещённого продукта, содержащего связь B-N – $((C_4H_9)_4N)_2[1(2,2'C_{10}H_8N_2)B_{12}H_{11}]$ [27]. В этом соединении молекула 2,2’-бипиридила присоединена атомом азота к апикальной вершине борного полиэдра.

Пространственно ароматический характер *клозо*-декаборатного аниона предполагает возможность замещения *экзо*-полиэдрических функциональных групп, как и схожие процессы для органических ароматических соединений.

Так, диаза-группы могут быть заменены на ряд N-нуклеофильных реагентов, таких как нитрилы, органические амины, аммиак или азидо-группу. Анион $[1\text{-}B_{10}H_9(N_2)]^{1-}$ реагирует с пиридином [28] с образованием N-пиридил замещённого *клозо*-декабората, а также при взаимодействии с первичными, вторичными и третичными аминами даёт соответствующие аммониевые производные [29–31]. Реакция 1-диаза-производного с нитрилами приводит к апикально замещённым нитрилиевым производным:

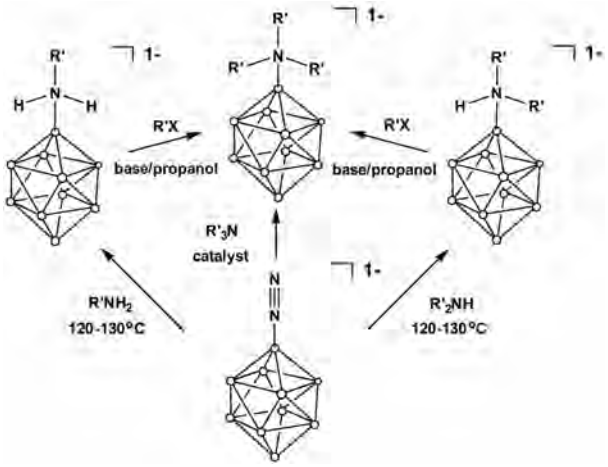
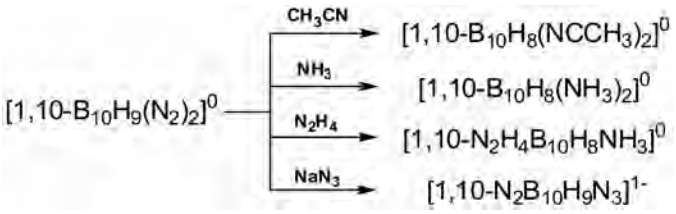


Рис. 4.6.13. Реакции диаза-производного [1-$B_{10}H_9(N_2)$]

При этом данный подход позволяет модифицировать полифункциональные соединения. Бис-диазо-*клозо*-декабораты также вступают в реакции ипсо-замещения одной или обеими N_2-группами [15]:



Карбонильная группа также обладает определённой лабильностью по отношению к реакциям ипсо-замещения и может быть заменена на амино-группу действием О-гидроксиламинсульфоновой кислоты. Взаимодействие аниона [2-$B_{10}H_9CO]^{1-}$ с азид-ионом формально является реакцией *ипсо*-замещения – в качестве продукта образуется цианатное производное *клозо*-декаборатного аниона [32]. Для полученного производного методом РСА было установлено строение (рис. 4.6.14). Связь бор-азот в анионе [2-$B_{10}H_9NCO]^{1-}$ составляет 1,498Å, что указывает на наличие сопряжения и кратность связи.

Арилиодониевые производные высших полиэдрических бороводородных анионов являются удобными синтонами для получения замещённых *клозо*-боратов различного строения, так как содержат эффективную уходящую группу PhI и легко вступают в реакции нуклеофильного замещения. Получение производных гипервалентного иода через окисление иодо-*клозо*-боратов описано в литературе [33]. Сто-

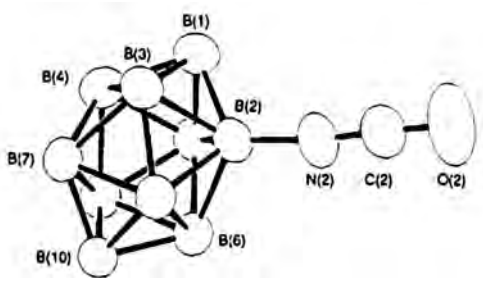
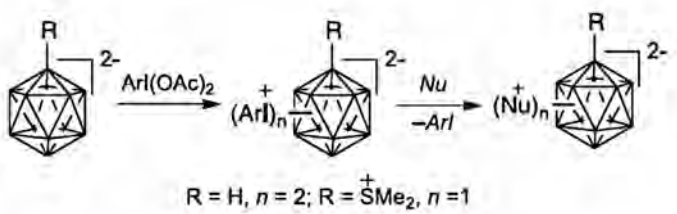


Рис. 4.6.14. Структура аниона [2-$B_{10}H_9NCO]^{1-}$ по данным РСА

ит отметить, что данный подход обладает рядом недостатков. Синтез иодониевого производного *клозо*-декаборатного аниона впервые был описан в 1965 году [34]. Однако в дальнейшем было показано, что реакция аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с PhIO даёт лишь незначительные количества целевого соединения [35]. Использование в реакции $PhI(OAc)_2$ позволило с хорошими выходами получить ряд иодониевых производных кластерных анионов бора различного строения. Показано, что этот процесс протекает с хорошими выходами и в мягких условиях.

Кроме того, было установлено, что реакции арилиодирования аналогичны по региоселективности диазониевым группам – так, для анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ наблюдаются исключительно продукты замещения апикальных атомов водорода, даже в случае введения второй иодониевой группы. Для двенадцативершинных кластеров и их замещённых производных наблюдается частичное замещение в *мета*-положение, однако *пара*-замещённый продукт существенно преобладает. Иодниевые производные способны вступать в реакции замещением групп PhI с рядом нуклеофилов (пиридины, тиомочевины, цианид-ион, азид-ион и др.) [36–40].

В работе [41] продемонстрирован метод функционализации аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его диметилсульфониевого производного $[B_{12}H_{11}\text{-}1\text{-}SMe_2]^{1-}$ через последовательное введение в кластер арилиодониевого заместителя и последующее нуклеофильное замещение с целью создания соединений для нелинейной оптики [42].



Введение второго иодониевого заместителя в борный остов приводит к смеси пара- и мета-изомеров, которые кроме того оказались относительно неустойчивыми. Значительная термолабильность данных производных негативно сказалась на выходе целевых соединений. Введение в *клозо*-додекаборатный анион сульфониевой группы позволило провести реакцию в неводной среде и повысить региоселективность процесса. Строение ряда соединений было подтверждено методом РСА.

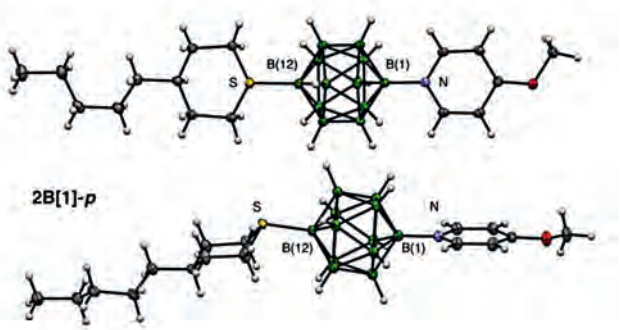


Рис. 4.6.15. Строение $[1,12\text{-}(S(C_2H_4)_2CHC_5H_{11})B_{12}H_{10}(4\text{-}NC_5H_4OCH_3)]$ по данным РСА.

Существует значительно большее количество методов синтеза *клозо*-боратов с *экзо*-полиэдрической связью бор-азот, основанных на модификации уже введённых в кластер заместителей – аминогрупп, нитрилиевых заместителей.

Аминные производные легко депротонируются гидридом натрия на холоду с отрывом одного протона и образованием анионов $B_nH_{n-1}NH_2^{2-}$, которые в свою очередь легко взаимодействуют с галогенсодержащими органическими соединениями (например, иодистым метилом) с образованием моноалкиламино-, диалкиламино- и триалкиаминопроизводных анионов ($B_nH_{n-1}[NR_xH_{3-x}]^-$ n = 9, 10, 12, X = 1, 2, 3) [2, 3]. Взаимодействие амино-*клозо*-додекаборатов с ацилирующими агентами протекает с образованием амидинов, амидов и мочевин, которые также могут быть в дальнейшем модифицированы (рис. 4.6.16) [43, 44].

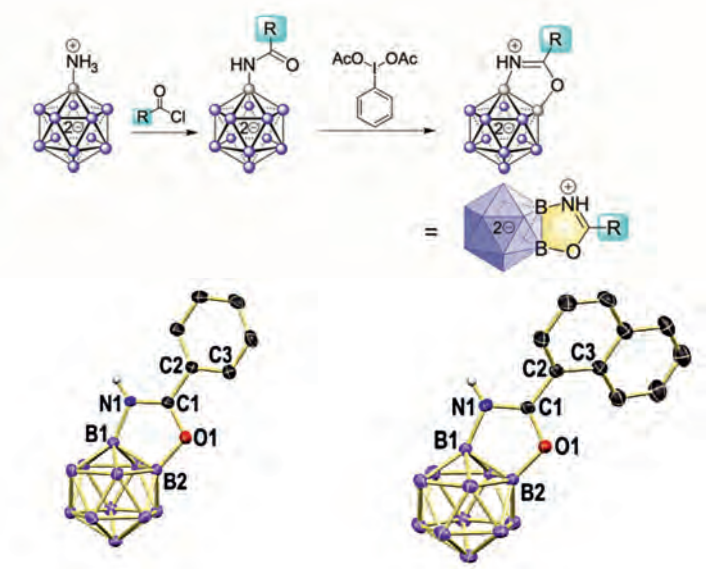


Рис. 4.6.16. а) Схема синтеза 1,2-бороксазолов из аммонио-додекабората
б) Структуры полученных продуктов по данным РСА

Процесс N-алкилирования аминных производных высших полиэдрических бороводородных анионов галогеналкилами в диметилсульфоксиде в присутствии NaOH контролируется стерическими факторами [45] и степень замещения уменьшается в ряду Et>Bz>i-Pr, то есть можно получить триэтиламинозамещённый продукт, в то время как при использовании бензилгалогенидов удаётся выделить только дибензиламин-*клозо*-додекаборат, а в случае применения даже большого избытка изопропилхлорида образуется смесь моно- и дизамещённых аминов:

По реакции амино-*клозо*-додекабората натрия с дитозилат-пентаэтиленгликолем в присутствии гидрида натрия в растворе тетрагидрофурана получен [(15-азакраун-5)-*клозо*-додекаборат] натрия [46]. 2-амино-клозо-декаборат может быть использован для синтеза борсодержащих оснований Шиффа и в дальнейшем селективно восстанавливаться до соответствующих моноалкиламинопроизводных [47].

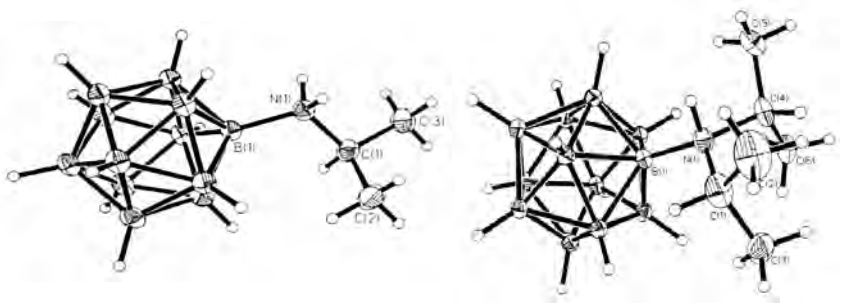


Рис. 4.6.17. Молекулярные структуры $[B_{12}H_{11}NH_2CH(CH_3)_2]^-$ (слева) и $[B_{12}H_{11}N(CH(CH_3)_2)_2]$ (справа).

Взаимодействие аммониевого производного $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH_3]$ с альдегидами HC(O)R в метаноле в присутствии каталитических количеств гидроксида натрия приводит к образованию соответствующих оснований Шиффа. Присутствие основания необходимо для депротонирования атома азота аммониевой группы. Образование внутримолекулярной водородной связи в $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH{=}CHC_6H_6\text{-}2\text{-}OMe]$ обнаружено с помощью метода РСА. Было установлено образование сильной внутримолекулярной водородной связи между иминиевым атомом водорода и атомом кислорода метокси-групп в *орто*-позиции бензольного кольца.

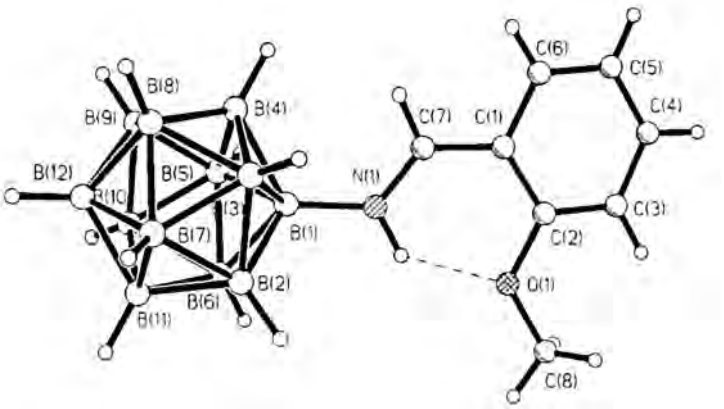


Рис. 4.6.18. Молекулярная структура аниона $[B_{12}H_{11}NH{=}CHC_6H_6\text{-}2\text{-}OMe]$-

Основания Шиффа $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH{=}CHAr]$ могут быть затем восстановлены до аминов $[B_{12}H_{11}NH_2CH_2R]^-$ путем взаимодействия с борогидридом натрия в водном 2-пропаноле [48].

Аминозамещенные *клозо*-додекабораты были использованы в том числе для модификации ряда координационных соединений, на базе которых возможно осуществлять дизайн новых веществ и материалов для направленного траспорта бора в опухолевые ткани. Одними из примеров таких соединений являются клатрохелаты, с успехом использующиеся в качестве молекулярной платформы для «сборки» потенциальных медицинских пре-

паратов. По реакции амино-*клозо*-бората $(NBu_4)[B_{12}H_{11}NH_3]$ и дихлоридного предшественника $FeBd_2(Cl_2Gm)(BF)_2$ (где Cl_2Gm - дихлордиоксим) в присутствии *трет*-амилата калия удалось выделить в виде тетра-*н*-бутиламмонийной соли анион $[FeBd_2(Cl(B_{12}H_{11}NH_2)Gm)(BF)_2]^{2-}$ (где Bd - α-бензилдиоксим) как индивидуальное соединение и охарактеризовать данными элементного анализа, физических и физико-химических методов исследований.

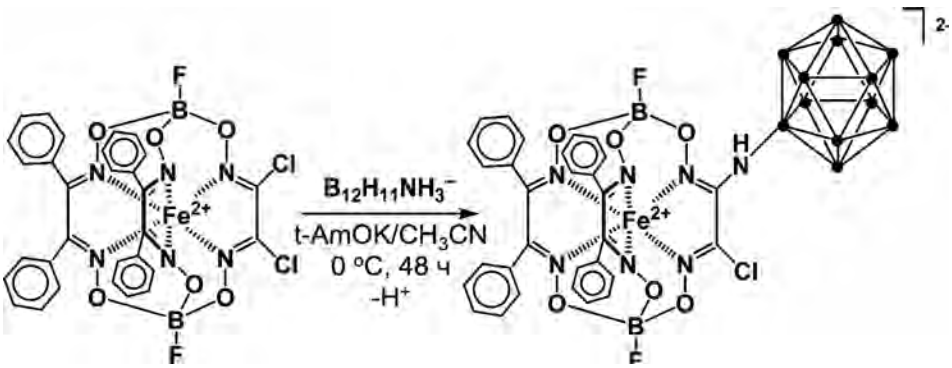


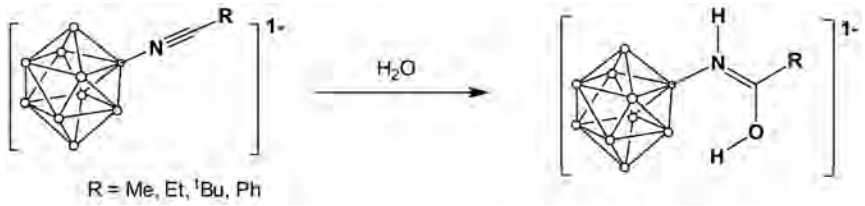
Рис. 4.6.19. Клатрохелато-додекабораты

Это, по-видимому, связано как со стерическими затруднениями, вызванными отталкиванием объёмных *клозо*-боратных заместителей, так и понижением нуклеофильности реакционноспособных групп из-за электроноакцепторных свойств бороводородного каркаса. Следует отметить, что аминогруппа в синтезированном соединении не протонируется, проявляя «амидный» характер, что характерно для клатрохелатов с рёберными NH_2-фрагментами [49].

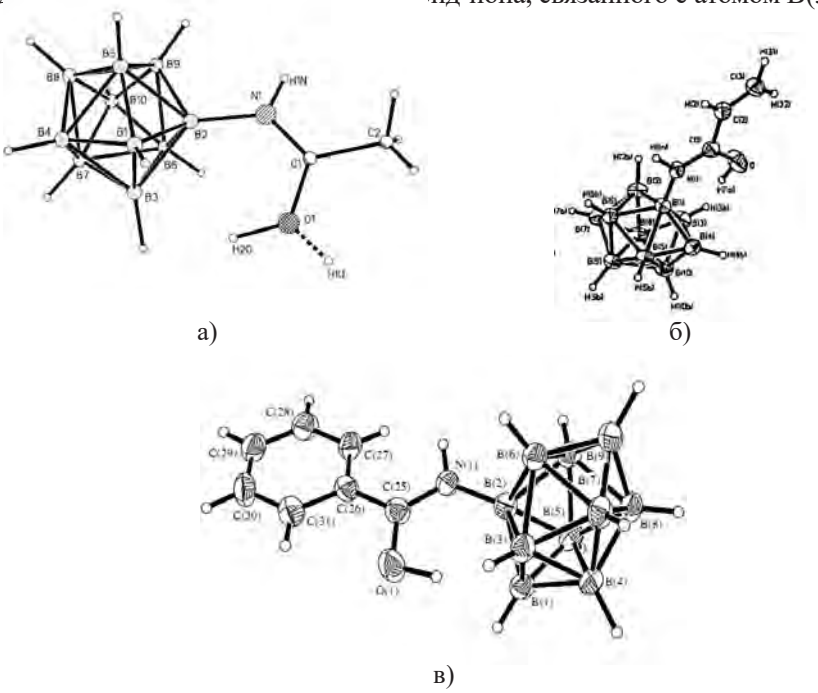
Реакции нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрилиевых заместителей могут быть рассмотрены как удобный метод получения замещённых *клозо*-декаборатов с заданными свойствами. Благодаря тому, что в производных $[2\text{-}B_{10}H_9N{\equiv}CR]^-$ (R = Me, Et, ^{t}Bu, Ph) связь N≡C поляризована значительно сильнее, чем в исходных нитрилах, атом углерода приобретает ярко выраженный электрофильный характер. Реакционная способность анионов $[2\text{-}B_{10}H_9N{\equiv}CR]^-$ сравнима с таковой для нитрильных комплексов платины (II) [50]. Указанные процессы протекают в довольно мягких условиях и могут быть использованы для получения производных различных лабильных биологически активных соединений [51].

Полученные нитрилиевые производные могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения с широким спектром нуклеофильных реагентов. В качестве примеров взаимодействия данных соединений с О-нуклеофилами может быть рассмотрена подробно изученная реакция с водой.

При гидролизе анионов $[2\text{-}B_{10}H_9N{\equiv}CR']^-$ (R' = Me, $CH{=}CH_2$, Ph) образуются иминолы следующего состава $[2\text{-}B_{10}H_9NH{=}C(OH)R]^-$. Данная реакция описывается следующей схемой [18, 52]:



Детальное изучение данной реакции показало высокую стерео- и региоспецифичность данного процесса, так как образующиеся в результате реакции иминолы имеют *Z*-конфигурацию, благодаря возможности стабилизации данных соединений путём внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия гидроксильного атома водорода и гидрид-иона, связанного с атомом B(3) [53].

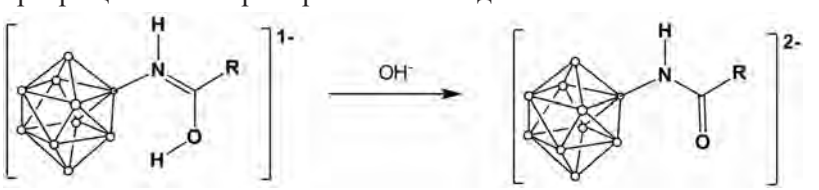


а) б)

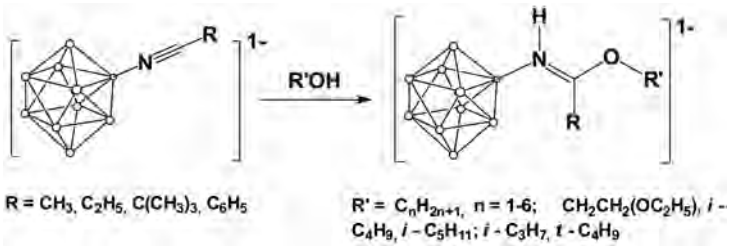
в)

Рис. 4.6.20. Строение анионов [2- $B_{10}H_9NH{=}C(OH)CH_3]^-$ (а), [2- $B_{10}H_9NH{=}C(OH)CH{=}CH_2]^-$ (б), и [2- $B_{10}H_9NH{=}C(OH)C_6H_5]^-$ (в) по данным РСА

Было установлено, что под действием оснований борсодержащие иминолы превращаются в борилированные амиды:



В качестве O-нуклеофилов могут выступать первичные, вторичные и третичные спирты [54, 55].



Данные реакции проходят в мягких условиях, с количественными выходами и высокой стереоспецифичностью – в результате реакции образуются продукты с E-конфигурацией заместителя. Для ряда продуктов структура была подтверждена методом РСА.

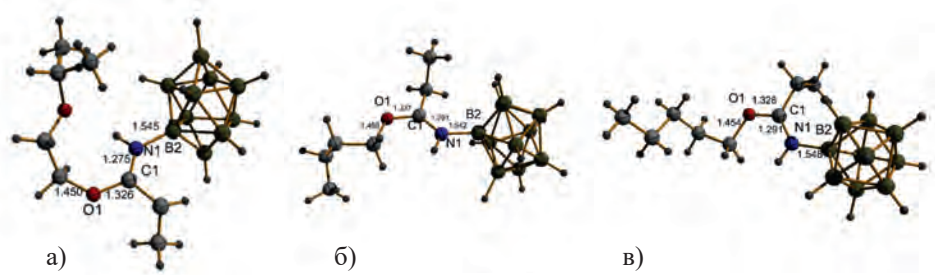
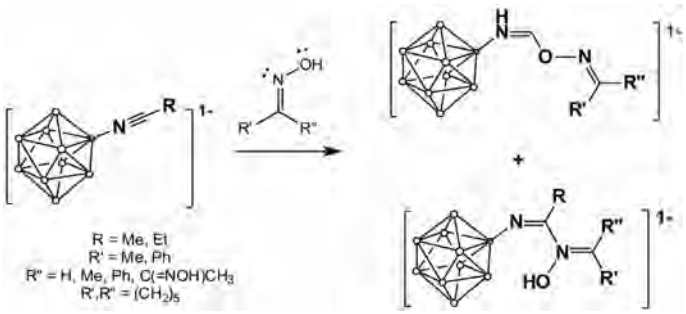
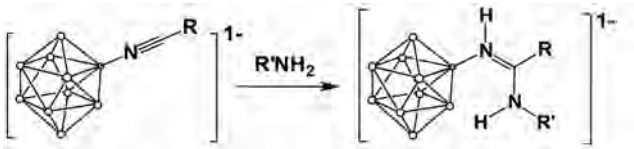


Рис. 4.6.21. Строение анионов $[2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(OC_2H_4OC_2H_5)C_2H_5\}]^-$ (а), $[2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(O^nC_4H_9)C_2H_5\}]^-$ (б), $[2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(O^nC_5H_{11})C_2H_5\}]^-$ (в), по данным РСА

Нитрилиевые производные могут вступать в реакции с альд- и кетоксимами, которые являются амбидентными нуклеофилами и могут играть роль как O- так и N-нуклеофилов.



Также в качестве N-нуклеофилов могут выступать различные органические аммины, аммиак, гидразин и его производные. Реакция присоединения первичных аминов происходит по следующей схеме [56]:



R = CH_3, C_2H_5, $C(CH_3)_3$, C_6H_5
R' = C_3H_7, n-C_4H_9, C_5H_9, C_6H_5, $C_6H_4NO_2$, C_6H_{13}, C_7H_7

На скорость прохождения реакции существенно влияет нуклеофильность исходного амина.

Методом РСА было установлено, что продукты присоединения аммиака и первичных аминов имеют Z-конфигурацию, за счёт стабилизации полученных продуктов внутримолекулярным протон-гидридным взаимодействием атома водорода аминогруппы и гидридным атомом водорода принадлежащему одному из экваториальных атомов бора.

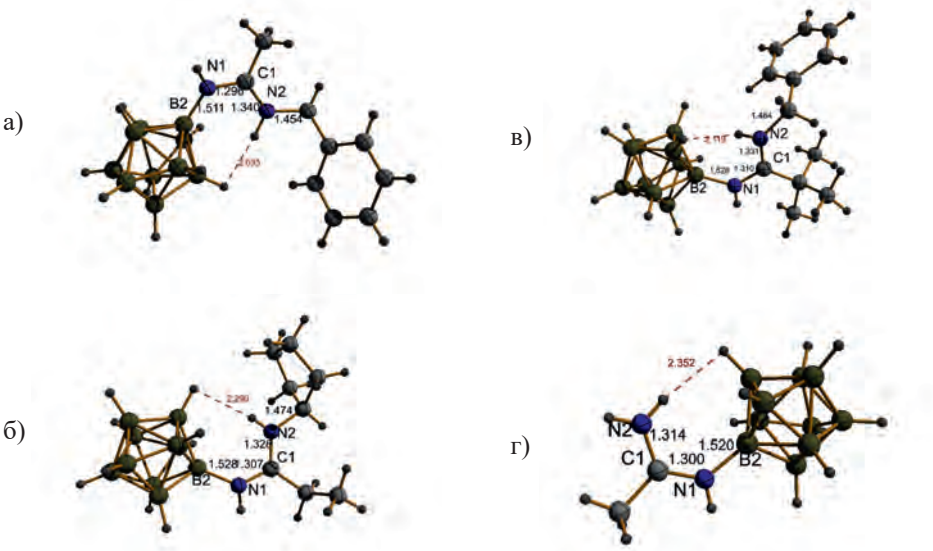
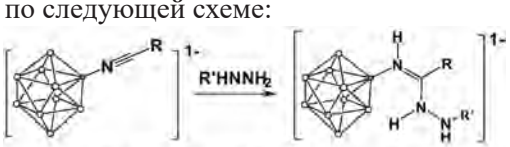


Рис. 4.6.22. Строение анионов $[2\text{-}B_{10}H_9\{Z\text{-}NHC(NHCH_2C_6H_5)CH_3\}]^-$ (а), $[2\text{-}B_{10}H_9\{Z\text{-}NHC(NH^{cyclo}C_5H_9)\text{-}C_2H_5\}]^-$ (б), $[2\text{-}B_{10}H_9\{Z\text{-}NHC(NHCH_2C_6H_5)C(CH_3)_3\}]^-$ (в), $[2\text{-}B_{10}H_9\{Z\text{-}NHC(NH_2)CH_3\}]^-$ (г) по данным РСА

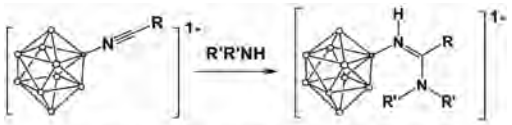
Взаимодействие нитрилиевых производных с гидразином и его производными протекает по следующей схеме:



R = CH_3, C_2H_5, $C(CH_3)_3$, C_6H_5
R' = H, C_6H_5, CH_3CO

По данным РСА в результате реакции образуется смесь двух стереоизомеров, соотношение которых зависит от исходного производного гидразина [57–60].

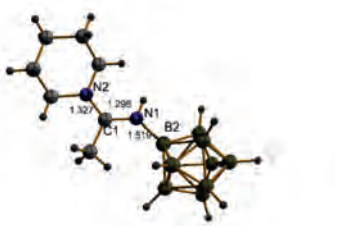
Присоединение вторичных аминов к нитрилиевым производным *клозо*-декаборатного аниона протекатет по следующей схеме:



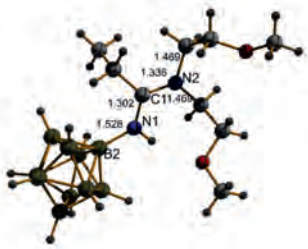
R = CH_3, C_2H_5, $C(CH_3)_3$, C_6H_5
R' = CH_3, C_2H_5, $C_2H_4OCH_3$, $(CH_2CH_2)_2O$

В результате образуются N,N-дизамещённые амидины. Так же, как и в случае первичных амминов, нуклеофильность исходного амина влияет на скорость реакции. При использовании вторичных аминов с крупными заместителями продукты присоединения не образуются вследствие наличия стерических затруднений. С использованием метода РСА было установлено, что в отличие от производных первичных амминов образующиеся продукты имеют *E*-конфигурацию, что объясняется отсутствием внутримолекулярной стабилизации.

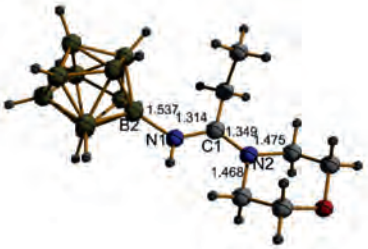
а)



в)



б)



г)

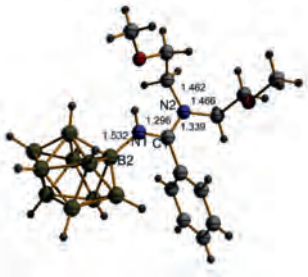


Рис. 4.6.23. Строение анионов $[2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(N(CH_2)_5)CH_3\}]^-$ (а), $2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(N((C_2H_4)_2O)C_2H_5\}]^-$ (б), $[2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(N(C_2H_4OCH_3)_2)C_2H_5\}]^-$ (в) $[2\text{-}B_{10}H_9\{E\text{-}NHC(N(C_2H_4OCH_3)_2)C_6H_5\}]^-$ (г) по данным РСА

Реакция нуклеофильного присоединения первичных аминов была распространена на более сложные объекты. Так, на основе порфиринов, содержащих аминогруппы, был получен ряд декаборат-порфириновых конъюгатов [51, 61, 62].

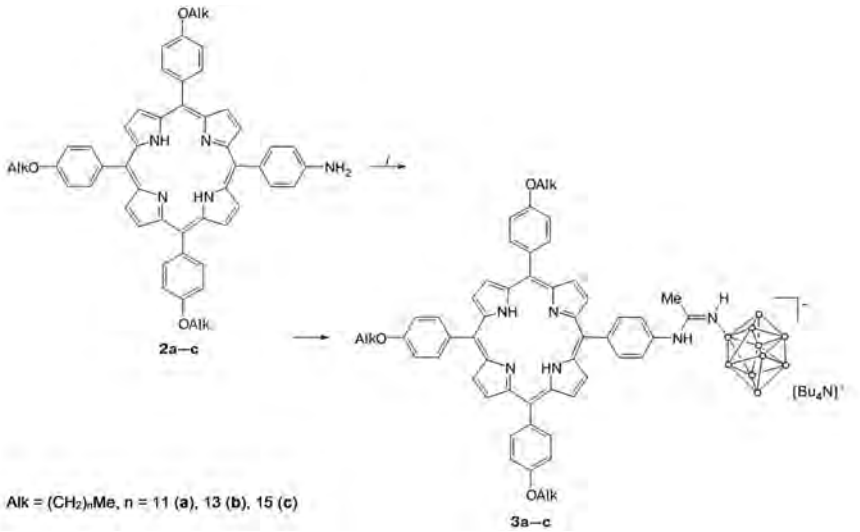


Рис. 4.6.24. Схема синтеза борсодержащего порфирина.

Производные $B_nH_n^{2-}$ с *экзо*-полиэдрическими связями B-P изучены слабо по сравнению с азот-производными как по их количеству, так и по глубине проработки [63-74]. Так, при взаимодействии $B_{12}H_{12}^{2-}$ с комплексом палладия состава $[PdL_2^1L^{11}P)_2Cl_2]$ (L^1=CH_3, L^{11}=C_6H_5) в тетрагидрофуране синтезирован двузамещённый продукт [1,7- $B_{12}H_{10}(PL_2^1L^{11})_2$] [63, 69].

Производные $B_{12}H_{12}^{2-}$ со связью B-P можно получить при формировании додекаборатного кластера при пиролизе комплекса $L_3^1P{\bullet}BH_3$, причём в результате образуются одно- и двузамещённые $[B_{12}H_{11}(PL_3^1)]^-$ и $[B_{12}H_{10}(PL_3^1)_2]$ [67-69].

Известен также ряд производных аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с *экзо*-полиэдрическими связями B-P. По аналогии с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ реакция аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с комплексом $[PdL_2^1L^{11}P)_2Cl_2]$ в растворе CH_2Cl_2 выделены три изомера двузамещённых производных: [1,10- $B_{10}H_8(PL_2^1L^{11})_2$] [2,7- $B_{10}H_8(PL_2^1L^{11})_2$] [1,6- $B_{10}H_8(PL_2^1L^{11})_2$], которые были разделены хроматографически. На рис. 4.6.25 приведена молекулярная структура [2,8-$B_{10}H_8(PL_2^1L^{11})_2$].

При использовании трифенилфосфина [63, 69] PL_3^{11} вместо $PL_2^1L^{11}$ и проведении реакции в кипящем C_2H_5OH выделено два изомера двузамещённых [1,6- $B_{10}H_8(PL_3^{11})_2$] и [2,4- $B_{10}H_8(PL_3^{11})_2$] [18, 71].

Для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ реакции замещения B-H связей на B-P неизвестны, однако при взаимодействии $B_{11}H_{14}$ с PCl_3 в присутствии $LiCl_4H_9$ в растворе ТГФ образуется икосаэдрический $PB_{11}H_{11}^-$ [72]:

$B_{11}H_{14}^- + PCl_3 + 3\ LiCl_4H_9 \rightarrow PB_{11}H_{11}^- + 3LiCl + 3C_4H_{10}$

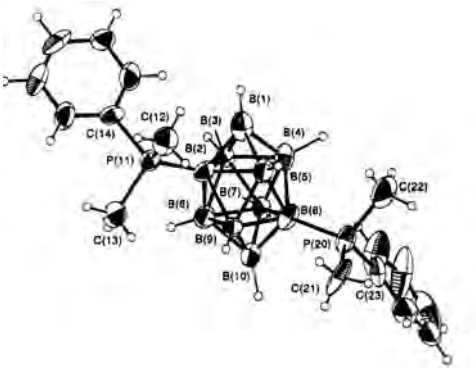


Рис. 4.6.25. Кристаллическая структура [2,8-$B_{10}H_8(PMe_2Ph)_2$].

При замене катиона на $[NHL_3^1]B_{11}H_{14}$ образуется замещённое производное с B-P связью [70]:

$[NHL_3^1]B_{11}H_{14} + PCl_3 + 3\ LiC_4H_9 \rightarrow PB_{11}H_{10}(NL_3^1)^- + LiCl + 3C_4H_{10} + H_2$

При взаимодействии $[(C_2H_5)_3NC_4H_9][B_{11}H_{11}]$ с CF_3COOH в CH_2Cl_2 с добавлением $CH_2(PL_2^{11})_2$ синтезирован *нидо*-кластер $[7\text{-}B_{11}H_{11}PL_2^{11}CH_2PL_2^{11}]$, который при перекристаллизации из смеси CH_2Cl_2-$(C_2H_5)_2O$ переходит в фосфиноксид $[7\text{-}B_{11}H_{13}PL_2^{11}CH_2P(O)L_2^{11}]$ [73]. Интересна реакция замещения связи B-S на связь B-P в $[7\text{-}B_{11}H_{13}SL_2^1]$ при действии PL_3^{11} и $PL_2^{11}L^1$ в кипящем бензоле с образованием $[7\text{-}B_{11}H_{13}PL_3^{11}]$ или $[7\text{-}B_{11}H_{13}PL^1L_2^{11}]$ [74]. Для анионов $B_9H_9^{2-}$ и $B_6H_6^{2-}$ реакции замещения B-H на B-P не характерны.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 4.6

1. *Дуденков И.В., Жижин К.Ю., Чернявский А.С. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2000. V. 45. № 12. P. 2016.
2. *Wong E.H., Gatter M.G.* // Inorganica Chimica Acta 1982. V. 61. P. 95. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89124-0
3. *Hertler W.R., Raasch M.S.* // Journal of the American Chemical Society 1964. V. 86. № 18. P. 3661. https://doi.org/10.1021/ja01072a014
4. *Nachtigal C., Haeckel O., Preetz W.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1997. V. 623. № 9. P. 1385. https://doi.org/10.1002/zaac.19976230911
5. *Franken A., Preetz W., Rath M. et al.* // Zeitschrift für Naturforschung B 1993. V. 48. № 12. P. 1727. https://doi.org/10.1515/znb-1993-1206
6. *Siegburg K., Preetz W.* // Zeitschrift für Naturforschung B 2000. V. 55. № 6. P. 479. https://doi.org/10.1515/znb-2000-0606
7. *Schwalbe C.H., Lipscomb W.N.* // Journal of the American Chemical Society 1969. V. 91. № 1. P. 194. https://doi.org/10.1021/ja01029a038
8. *Lipscomb W.N., Schwalbe C.H.* // Inorganic Chemistry 1971. V. 10. № 1. P. 160. https://doi.org/10.1021/ic50095a031
9. *Nachtigal C., Preetz W.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1996. V. 622. № 12. P. 2057. https://doi.org/10.1002/zaac.19966221210
10. *Nachtigal C., Preetz W.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1998. V. 624. № 2. P. 327. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199802)624
11. *Nachtigal C., Preetz W.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1997. V. 623. № 1–6. P. 683. https://doi.org/10.1002/zaac.199762301108
12. *Franken A., Preetz W.* // Zeitschrift für Naturforschung B 1994. V. 49. № 9. P. 1263. https://doi.org/10.1515/znb-1994-0916
13. *Franken A., Preetz W.* // Zeitschrift für Naturforschung B 1995. V. 50. № 5. P. 781. https://doi.org/10.1515/znb-1995-0516
14. *Franken A., Preetz W.* // Zeitschrift für Naturforschung B 1995. V. 50. № 5. P. 767. https://doi.org/10.1515/znb-1995-0514
15. *Knoth W.H.* // Journal of the American Chemical Society 1966. V. 88. № 5. P. 935. https://doi.org/10.1021/ja00957a013
16. *Whelan T., Brint P., Spalding T.R. et al.* // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions 1982. № 12. P. 2469. https://doi.org/10.1039/dt9820002469
17. *N. L.Ling., Ng B.K., Shelly K. et al.* // Inorganic Chemistry 1991. V. 30. № 22. P. 4278. https://doi.org/10.1021/ic00022a034
18. *Siriwardane U., Chu S.S.C., Hosmane N.S. et al.* // Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications 1989. V. 45. № 2. P. 294. https://doi.org/10.1107/S0108270188011436
19. *Dou D., Mavunkal I.J., Bauer J.A.K. et al.* // Inorganic Chemistry 1994. V. 33. № 26. P. 6432. https://doi.org/10.1021/ic00104a069
20. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements 2019. V. 194. № 10. P. 983. https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312
21. *Nelyubin A. V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry 2021. V. 66. № 2. P. 139. https://doi.org/10.1134/S0036023621020133
22. *Быков А.Ю.* // Синтез, физико-химические свойства и реакционная способность нонагидро-клозо-нонаборатного аниона, Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, 2008 2013. http://www.igic.ras.ru/docs/dissov/avtoref_bykov.pdf
23. *Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Матвеев Е.Ю. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2003. V. 48. № 5. P. 760.

24. *Дроздова В.В., Лисовский М.В., Полякова И.Н. et al.* // Журнал Неорганической Химии 2006. V. 51. № 10. P. 1155.

25. *Hertler W.R.* // Inorganic Chemistry 1964. V. 3. № 8. P. 1195. https://doi.org/10.1021/ic50018a030

26. *Nachtigal C., Preetz W.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1997. V. 623. № 9. P. 1489. https://doi.org/10.1002/zaac.19976230926

27. *Koch T., Preetz W.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1997. 1997

28. *Leyden R.N., Hawthorne M.Frederick.* // Inorganic Chemistry 1975. V. 14. № 10. P. 2444. https://doi.org/10.1021/ic50152a030

29. *Naoufal D., Grüner B., Bonnetot B. et al.* // Polyhedron 1999. V. 18. № 7. P. 931. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00354-4

30. *Abi-Ghaida F., Laila Z., Ibrahim G. et al.* // Dalton Transactions 2014. V. 43. № 34. P. 13087. https://doi.org/10.1039/C4DT00772G

31. *Naoufal D., Assi Z., Abdelhai E. et al.* // Inorganica Chimica Acta 2012. V. 383. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.10.033

32. *Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // Inorganic Chemistry 1992. V. 31. № 13. P. 2889. https://doi.org/10.1021/ic00039a041

33. *Marshall W.J., Jr R.J.Y., Grushin V. V.* // Organometallics 2001. V. 20. № v. P. 523. https://doi.org/10.1021/om0008575

34. *Miller H.C., Hertler W.R., Muetterties E.L. et al.* // Inorganic Chemistry 1965. V. 4. № 8. P. 1216. https://doi.org/10.1021/ic50030a028

35. *Kaszyński P., Ringstrand B.* // Angewandte Chemie International Edition 2015. V. 54. № 22. P. 6576. https://doi.org/10.1002/anie.201411858

36. *Ringstrand B., Kaszynski P., Franken A.* // Inorganic chemistry 2009. V. 48. № 15. P. 7313. https://doi.org/10.1021/ic9007476

37. *Zurawiński R., Jakubowski R., Domagała S. et al.* // Inorganic Chemistry 2018. V. 57. № 16. P. 10442. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01701

38. *Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al.* // Chemistry – A European Journal 2019. V. 25. № 10. P. 2616. https://doi.org/10.1002/chem.201805392

39. *Nelyubin A. V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry 2020. V. 65. № 6. P. 795. https://doi.org/10.1134/S0036023620060133

40. *Burdenkova A. V., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry 2021. V. 66. № 11. P. 1616. https://doi.org/10.1134/S0036023621110036

41. *Tokarz P., Kaszyński P., Domagała S. et al.* // Journal of Organometallic Chemistry 2015. V. 798. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.035

42. *Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al.* // Chemistry – A European Journal 2019. V. 25. № 10. P. 2616. https://doi.org/10.1002/chem.201805392

43. *Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al.* // Molecules 2018. V. 23. № 12. P. 3137. https://doi.org/10.3390/molecules23123137

44. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // Chemistry - A European Journal 2018. V. 24. № 41. P. 10364. https://doi.org/10.1002/chem.201801602

45. *Hoffmann S., Justus E., Ratajski M. et al.* // Journal of Organometallic Chemistry 2005. V. 690. № 11. P. 2757. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.02.037

46. *Grüner B., Bonnetot B., Mongeot H.* // Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1997. V. 62. № 8. P. 1185. https://doi.org/10.1135/cccc19971185

47. *Sivaev I.B., Votinova N.A., Bragin V.I. et al.* // Journal of Organometallic Chemistry 2002. V. 657. № 1–2. P. 163. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01419-5

48. *Sivaev I.B., Bruskin A.B., Nesterov V. v. et al.* // Inorganic Chemistry 1999. V. 38. № 25. P. 5887. https://doi.org/10.1021/ic990013h

49. *Voloshin Ya.Z., Varzatskii O.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russian Chemical Bulletin 2006. V. 55. № 1. P. 22. https://doi.org/10.1007/s11172-006-0210-6

50. *Bokach N. A., Kukushkin V.Y.* // Russian Chemical Reviews 2005. V. 74. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1070/RC2005v074n02ABEH000979

51. *Zhdanova K.A.K.A., Zhdanov A.P.A.P., Ezhov A.V.A. v. et al.* // Macroheterocycles 2014. V. 7. № 4. P. 394. https://doi.org/10.6060/mhc140494z

52. *Полякова И.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // Кристаллография 2007. V. 52. № 2. P. 287. https://doi.org/10.1134/S1063774507020186

53. *Zhdanov A.P., Bykov A.Yu., Kubasov A.S. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry 2017. V. 62. № 4. P. 468. https://doi.org/10.1134/S0036023617040210

54. *Zhdanov A.P., Lisovsky M. V., Goeva L. V. et al.* // Russian Chemical Bulletin 2009. V. 58. № 8. P. 1694. https://doi.org/10.1007/s11172-009-0234-9

55. *Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Yu. et al.* // Polyhedron 2017. V. 123. P. 176. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035

56. *Zhdanov a. P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G. a. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry 2011. V. 56. № 6. P. 847. https://doi.org/10.1134/S003602361106026X

57. *Bolotin D.S., Demakova M.Ya., Daines E.A. et al.* // Russian Journal of General Chemistry 2017. V. 87. № 1. P. 37. https://doi.org/10.1134/S107036321701008X

58. *Burianova V.K., Mikherdov A.S., Bolotin D.S. et al.* // Journal of Organometallic Chemistry 2018. V. 870. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.06.017

59. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al.* // Inorganica Chimica Acta 2018. V. 482. P. 838. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038

60. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // New Journal of Chemistry 2018. V. 42. № 11. https://doi.org/10.1039/c8nj01018h

61. *Zhdanova K.A.A., Zhdanov A.P.P., Ezhov A.V. v. et al.* // Russian Chemical Bulletin 2014. V. 63. № 1. P. 194. https://doi.org/10.1007/s11172-014-0413-1

62. *Ezhov A. v., Vyal'ba F.Yu., Kluykin I.N. et al.* // Macroheterocycles 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. https://doi.org/10.6060/mhc171254z

63. *Jasper S.A., Jones R.B., Mattern J. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 25. P. 5620. https://doi.org/10.1021/ic00103a005

64. *Yao H.-J., Hu C.-H., Dou J.-M. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1998. V. 54. № 4. P. IUC9800008. https://doi.org/10.1107/S0108270198099764

65. *Yao H.-J., Hu C.-H., Dou J.-M. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1999. V. 55. № 4. P. IUC9900033. https://doi.org/10.1107/S0108270199099576

66. *Naoufal D., Bonnetot B., Mongeot H. et al.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1999. V. 64. № 5. P. 856. https://doi.org/10.1135/cccc19990856

67. *Miller H.C.*, *Miller N.E.*, *Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 10. P. 1456. https://doi.org/10.1021/ic50020a026

68. *Miller H.C.*, *Miller N.E.*, *Muetterties E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 23. P. 3885. https://doi.org/10.1021/ja00906a033

69. *Nachtigal C.*, *Steuer B.*, *Preetz W.* // Chem. Ber. 1996. V. 129. № 12. P. 1531. https://doi.org/10.1002/cber.19961291220

70. *Volkov O., Paetzold P.* // J. Organometallic Chem. 2003. V. 680. P. 301.

71. *Hu P., Zhang L., Iiu Y at al* // Inorg. Chem. 1990. V. 6. P. 130.

72. *Muetterties E.L., Hoel E.L., Salentine C.G., Hawthrue M.F.* // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 950.

73. *Volkov O., Radacki K., Thomas R.L. at al* // J. Organometallic Chem. 2005. V. 690. P. 2736.

74. *Dirk W., Paetzold P., Hu C. at al* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2004. V. 630. P. 2652.

4.7 Реакции замещения с образованием связей B-Hg (Реакции меркурирования)

Большинство реакций замещения водорода в *экзо*-полиэдрической связи B-H в анионах $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) относятся к образованию связи B-неметалл (B-O, B-N, B-C, B-S и т.п.), и лишь немного реакций приводят к образованию связи B-металл. Одной из них является реакция меркурирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с образованием меркурированных производных, содержащих прямые связи B-Hg [1-4].

Первое сообщение о синтезе ртуть-замещённых аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ относится к 1988 г. [1]. Авторы описали синтез смеси моно- и дизамещённых $[Bu_4N]_2[B_{12}H_{11}HgBr]$ и $[Bu_4N]_2[B_{12}H_{10}(HgBr)_2]$, однако в чистом состоянии производные получить не удалось. Схема реакции:

$B_{12}H_{12}^{2-} + Hg^{2+} \rightarrow B_{12}H_{11}Hg^{-} + H^{+}$

Галогенмеркурдодекабораты осаждались в форме малорастворимых солей при действии объёмных катионов Bu_4N^+, Et_4N^+, Cs^+ и т. п.

В [2-4] изучено взаимодействие *клозо*-додекаборатов щелочных и щелочноземельных металлов с бис-трифторацетатами ртути.

Процесс меркурирования протекает аналогично меркурированию карборана $C_2B_{10}H_{12}$ [5-9], но в отличие от карборана меркурирование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ может быть проведено до полного замещения связей B-H на связи B-Hg в зависимости от условий протекания реакций. Общая реакция меркурирования $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$B_{12}H_{12}^{2-} + nHg(CF_3COOH)_2 \rightarrow [B_{12}H_{12-n}(HgCF_3COO)_n]^{2-} + nCF_3COOH$

Степень замещения в основном определяется характером катиона, растворителя и мольным соотношением реагентов. Так, при использовании додекаборатов щелочных (Li^+, Na^+, Cs^+) и щелочноземельных металлов (Ba^+) в присутствии избытка трифторуксусной кислоты (для подавления гидролиза $Hg(CF_3COO)_2$) процесс меркурирования не превышает n=4.

При проведении реакции меркурирования в органических растворителях или в отсутствие растворителя замещение останавливается при n=3. В этих пределах степень замещения водорода в $B_{12}H_{12}^{2-}$ на $HgCF_3COO^-$ группу определяется мольным соотношением реагентов. Увеличение концентрации ТФУК в неводных средах способствует образованию ртуть-замещенных продуктов с большей степенью замещения. Сводные результаты меркурирования додекаборатов щелочных и щелочноземельных металлов и данные ^{11}ВЯМР и КР-спектров приведены в таблице 1.

С катионами алкиламмониевого типа картина иная. Меркурирование $[(CH_3)_4N]_2B_{12}H_{12}$ трифторацетатом ртути в водной среде определяется мольным соотношением вплоть до полного замещения связей B-H на B-Hg. При замене тетраметиламмония на триэтиламмониевый катион процесс замещения обычно доходит до n=6. С триметилфениламмониевым катионом в основном получается полностью замещённый $[(CH_3)_3(C_6H_5)N]_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$.

Проведение реакции меркурирования без растворителя обычно приводит также к полностью меркурированным додекаборатам. Результаты меркурирования додекаборатов с алкиламмониевым катионами приведены в таблице 2.

Важную роль в реакциях меркурирования играют природа катиона, растворителя, соотношение компонентов и др. Мольное соотношение реагирующих веществ в большинстве случаев не только определяет выход бор-ртутных производных, но и, главным образом, задаёт состав образующихся в реакции меркурирования продуктов. Высокая скорость меркурирования не позволяет провести чёткое разделение изомеров на каждой стадии замещения. Реакция меркурирования может быть осуществлена и с различными производными $B_{12}H_{12}^{2-}$:

$$[B_{12}H_{11}L]^- \xrightarrow{Hg(CF_3COO)_2} [B_{12}H_9(HgCF_3COO)_2]^-$$

$$[B_{12}H_{10}L_2]^- \xrightarrow{Hg(CF_3COO)_2} [B_{12}H_6L_2(HgCF_3COO)_4]^-$$

$L=N(CH_3)_3$, $S(CH_3)_2$

Процессы меркурирования как полиэдрических анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{12}H_{11}L^-$, так и нейтральных замещенных $B_{12}H_{10}L_2$ по основным параметрам весьма сходны между собой и существенно отличаются от процессов меркурирования дикарборана $C_2B_{10}H_{12}$. Все синтезированные бор-меркурированные додекабораты растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, а полностью замещённые растворимы в трифторуксусной кислоте. Механизм меркурирования можно представить в виде:

$$B_{12}H_{12}^{2-} \xrightarrow[-H_2]{H^+} [B_{12}H_{13}^-] \xrightarrow[-H^+,\ -[B_{12}H_{11}^-]]{B_{12}H_{12}^{2-}\quad HgCF_3CO_2^+} B_{24}H_{23}^- \longrightarrow B_{12}H_{11}HgCF_3CO_2^{2-}$$

Строение синтезированных ртутьпроизводных $B_{12}H_{12}^{2-}$ с σ-связями B-Hg исследовали с использованием методов ЯМР-, ИК- и КР-спектроскопии [10, 11]. Исследование ИК- и КР-спектров меркурированных додекаборатов показывает, что положение и интенсивность полос поглощения валентных колебаний B-H связей зависит от степени замещения n, и с увеличением n в $B_{12}H_{12-n}(HgCF_3CO)_n^{2-}$ эта полоса смещается на 20-40 $см^{-1}$ в коротковолновую область по сравнению с её положением в анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$ (2480 $см^{-1}$), а её интенсивность уменьшается, что указывает на упрочнение связи B-H с ростом степени замещения. Претерпевают изменения также полосы поглощения, отвечающие за валентно-деформационные колебания борного остова B_{12} (для $B_{12}H_{12}^{2-}$ 1070 и 730 $см^{-1}$) [11] (таблицы). В КР-спектрах всех соединений наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 150-180 $см^{-1}$, которую принято относить к валентным колебаниям борного остова, υ Hg-B_{12} [3-5], причём по мере увеличения числа заместителей она смещается в низкочастотную область от 176 $см^{-1}$ для монозамещенного $B_{12}H_{11}(HgCF_3COO)^{2-}$ до 157 $см^{-1}$ для полностью замещённого $B_{12}(HgCF_3COO)_{12}^{2-}$.

Спектры ^{11}ВЯМР диметилформамидных растворов не полностью замещённых додекаборатов состоят из широких сигналов низкой интенсивности в слабом поле (+2÷ -10 м.д.) от атомов бора, связанных со ртутью, и уширенных дублетов в сильном поле (-16 ÷ -19 м.д.), которые при подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами, превращаются в синглеты ($B_{12}H_{12}^{2-}$ δ=-14,7 м.д.) (рис. 4.7.1). ^{11}ВЯМР спектры трифторуксусных растворов полностью замещённых соединений представляют собой интенсивный сигнал в области -2 ÷ -10 м.д. и два сателлита с $J_{B\text{-}Hg}$ =1380=1450 Гц,

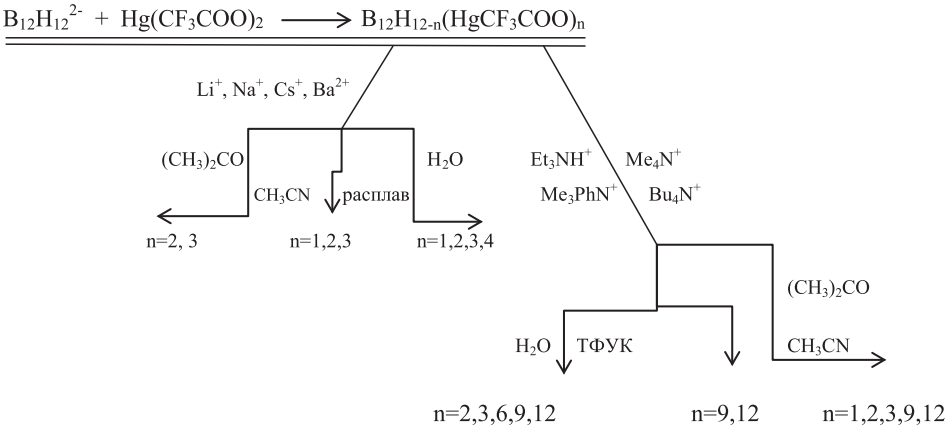
Таблица 1. Бор-меркурированные *клозо*-додекабораты щелочных и щелочноземельных металлов [2, 4]

Соединение	Реакционная среда (содержание ТФУК, об. %)	Мольное соотношение $B_{12}H_{12}^{2-}$: $HgCF_3COO)_2$	^{11}B ЯМР			ν(B_{12}-Hg) спектров КР, см$^{-1}$	ν (B-H) спектров ИК, см$^{-1}$
			растворитель	хим. сдвиг, м.д. (J, Гц)	отнесение		
$Li_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	H_2O (<1), $(CH_3)_2CO$(1-5)	1:1	$(CH_3)_2CO$	-16,83 (125)	δ_{B-H}	174 с	2510с
$Li_2B_{12}H_9(HgCF_3COO)_3$	H_2O (<1), CH_3CN(1-5)	1:2, 1:3	$(CH_3)_2CO$	-17,80 (126); -9,3; +2,5	δ_{B-H} δ_{B-Hg}	172 с	2520 с
$Li_2B_{12}H_8(HgCF_3COO)_4$	H_2O (~5)	1:4	ДМФА	-19,2 (124); -2,0	δ_{B-H} δ_{B-Hg}	171 с	2520 с
$Na_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	H_2O (~1) $(CH_3)_2CO$(~5)	1:1	$(CH_3)_2CO$	-16,84 (116)	δ_{B-H}	174 с	2505 с
$Na_2B_{12}H_9(HgCF_3COO)_3$	H_2O (~1) $(CH_3)_2CO$(~5)	1:2, 1:3	$(CH_3)_2CO$	-17,02 (115); -10,4; +2,45	δ_{B-H} δ_{B-Hg}	174 с	2520 с
$Na_2B_{12}H_8(HgCF_3COO)_4$	H_2O (~5)	1:4	ДМФА	-19,23(116); -1,5	δ_{B-H} δ_{B-Hg}	172 с	2520 с
$Cs_2B_{12}H_{11}HgCF_3COO$	H_2O, расплав	1:1	ДМФА	-15,56 (123)	δ_{B-H}	176 с	2500 с
$Cs_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	H_2O (1-5), расплав	1:1, 1:2	ДМФА	-16,72 (121)	δ_{B-H}	175 с	2510 с
$Cs_2B_{12}H_9(HgCF_3COO)_3$	H_2O (5), расплав	1:3	ДМФА	-19,03 (124); -3,5	δ_{B-H} δ_{B-Hg}	175 с	2515 с
$BaB_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	H_2O (~1)	1:1, 1:2	ДМСО	-16,87	δ_{B-H}	174 с	2500 с
$BaB_{12}H_8(HgCF_3COO)_4$	H_2O (1-5)	1:4	ДМСО	-19,28; -9,-2	δ_{B-H} δ_{B-Hg}	173с	2520 с

Таблица 2. Бор-меркурированные *клозо*-додекабораты три- и тетраалкиламмония [3, 4]

Соединение	Реакционная среда (содержание ТФУК, об. %)	Мольное соотношение $B_{12}H_{12}^{2-}$: $HgCF_3COO)_2$	^{11}B ЯМР					ν(B_{12}-Hg) спектров КР, см$^{-1}$
			растворитель	δ, м.д.	J_{B-H}, Гц	δ, м.д.	J_{B-H}, Гц	
$(Me_4N)_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	H_2O	1:1	ДМФА	-17,21	124			172 с
$(Me_4N)_2B_{12}H_6(HgCF_3COO)_6$	H_2O (1-5%)	1:6	ДМФА	-18,80	120	-2,65		166 с
$(Me_4N)_2B_{12}H_3(HgCF_3COO)_9$	H_2O (10-20%)	1:12	ДМФА	-19,70	121	-7,60		165 с
$(Me_4N)_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$	ТФУК	1:12	ТФУК			-2,22; -3,45	1432	158 с
$(Et_3NH)_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	H_2O (<1%)	1:1	ДМФА	-16,91	126			170 с
	CH_3CN (<1%)	1:1						
$(Et_3NH)_2B_{12}H_9(HgCF_3COO)_3$	H_2O (1-5%)	1:2						
		1:3	ДМФА	-1971	123	-.092		172 с
	CH_3CN (1-5%)	1:1						
$(Et_3NH)_2B_{12}H_6(HgCF_3COO)_6$	H_2O (5%)	1:6	ДМФА	-19,10	132	-5,65		168 с
$(Et_3NH)_2B_{12}H_3(HgCF_3COO)_9$	CH_3CN (10-20%)	1:6	ДМФА	-20,1	128	-9,80		164
$(Me_3PhN)_2B_{12}H_3(HgCF_3COO)_9$	гидролиз раствора		ДМФА					
	$(Me_3PhN)_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$ в ТФУК			-19,0	126	-8,0		163 с
			ТФУК					
$(Me_3PhN)_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$	H_2O (1-5%)	1:12	ДМФА			-5,1	1453	158 с
$(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}HgCF_3COO$	$(CH_3)_2CO$ (1%)	1:1	ДМФА	-15,44	122			175 с
$(Bu_4N)_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$	$(CH_3)_2CO$ (1-5%)	1:1	ДМФА	-16,40	123			174 с
$(Bu_4N)_2B_{12}H_9(HgCF_3COO)_3$	$(CH_3)_2CO$ (5-20%)	1:1		-17,85	126	-2,50		170с
$(Bu_4N)_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$	$(CH_3)_2CO$ (20%)	1:12						
	ТФУК	1:12	ТФУК			-4,71; -5,66	1384	157 с
$(Bu_4N)_2B_{12}H_3(HgCF_3COO)_9$	ТФУК	1:12	ДМФА	-19,95	130	-8,50		164 с
$(Et_3NH)_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$	ТФУК	1:12	ТФУК			-2,57	1440	157 с
						-4,24		

Ниже приведена общая схема меркурирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ [12].



причём значения $J_{B\text{-}Hg}$ находятся в хорошем соответствии со значениями $J_{B\text{-}Hg}$ для В-меркурированных карборанов на ядрах ^{199}Hg [13]. В таблицах 1 и 2 приведены ^{11}ВЯМР спектры растворов бор-меркурированных додекаборатов а) $[(C_4H_9)_4N]_2B_{12}H_{10}(HgCF_3COO)_2$, б) $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_9(HgCF_3COO)_3$, в) $[(CH_3)_3(C_6H_5)N]_2B_{12}H_3(HgCF_3COO)_9$, г) $[(CH_3)_4N]_2B_{12}H_6(CF_3COO)_6$ в ДМФА, д) $[(C_4H_9)_4N]_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$ в CHCl, е) $[(CH_3)_4N]_2B_{12}(HgCF_3COO)_{12}$, ж) $[(CH_3)_3(C_6H_5)N]_2(HgCF_3COO)_{12}$ в трифторуксусной кислоте. В ^{11}ВЯМР-спектрах сигналы от атомов бора, связанных с водородом, смещаются по мере увеличения числа заместителей в область сильного поля, что свидетельствует о повышении электронной плотности на атомах бора и упрочнении связи В-Н за счёт дополнительного электростатического взаимодействия.

В работах Хоторна и сотр. [14] при изучении процессов образования супрамолекулярных систем на основе В-меркурированных карборанов авторы получили молекулярный комплекс с *клозо*- $B_{10}H_{10}^{2-}$, в котором связь «гостя» с «хозяином» осуществляется через В-Н-Hg взаимодействия (рис. 4.7.3). Так, межатомные расстояния Hg-H-B находятся в переделах 2,18(12)-3,1(1) Å а для Hg-B-B 3,37-3,55 Å, причём в образовании продуктов участвуют экваториальные связи ВН связи декаборатов аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с образованием3ц2э Hg-H-B связей, аналогичных Cu-H-B трёхцентровым связям в $Cu_2B_{10}H_{10}$ [15].

Синтез замещенных *клозо*-додекаборатов, содержащих связи бор-ртуть, открыл новый раздел химии производных полиэдрического аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, в котором атомы бора связаны с атомами ртути σ-связью и реакция меркурирования является реакцией электрофильного замещения.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 4.7

1. *В.А. Братцев, О.Р. Сагитуллин,* Ж. общей химии, т. 58, с. 924, 1988.
2. *А.Б. Якушев, И.Б. Сиваев, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 16, с. 594, 1990.
3. *А.Б. Якушев, И.Б. Сиваев, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 16, с. 867, 1990.
4. *А.Б. Якушев,* Диссертация на соискание уч. ст. кандидата хим. наук, ИОНХ АН СССР, 1989.
5. *В.И. Брегадзе, В.Ц. Кампель, Н.Н. Годовиков,* Изв. АН СССР, сер. хим., с. 1951, 1978; с. 2294, 1981.
6. *В.И. Брегадзе,* Координац. химия, т. 10, с. 666, 1984.
7. *V.I. Bregadze,* Chem. Rev., vol. 92, p. 209, 1988.
8. *V.I. Bregadze, A. Ya. Usiatinsky, N.N. Godovikov,* J. Organomet. Chem., vol. 17, p. 75, 1985.
9. *X. Yang, Zh. Zheng, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 115, p. 193, 1993.
10. *L.A. Leites, L.E. Vinogradova, V.I. Bregadze et al,* Inorg. Chem. Acta, vol. 31, p. 467, 1978.
11. *Л.А. Лейтис, Л.Е. Виноградова, С.С. Букалов и др.,* Изв. АН СССР, Сер. хим., с. 2035, 1981.
12. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука,с. 278, 2009
13. *Ю.К. Гришин, В.А. Рознятовский, Ю.А. Устынюк и др.,* Вестник МГУ, Химия, т. 23, с. 448, 1982.
14. *X. Yang, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 115, p. 4904, 1993.
15. *R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 1779, 1962.

Глава 5
Координационная химия полиэдрических анионов $[B_nX_n]^{2-}$ (n = 6–12; X = H, F–I)

Полиэдрические анионы $[B_nH_n]^{2-}$ и их многочисленные производные, независимо от того, являются ли они продуктами замещения *экзо*-полиэдрических связей B-H на различные функциональные группы или имеет место образование гетероборанов, включая металлобораны, более сложные комплексы с их участием, относятся к координационным соединениям с кластерным характером связи.

Вместе с тем особенности их строения позволяют решать круг проблем в классической координационной химии и открывают широкие возможности для фундаментальных исследований химии кластеров бора на стыке координационной, элементоорганической и органической химии. Следует также отметить, что полиэдрические анионы $[B_nX_n]^{2-}$ являются электрондефицитными системами и с позиций классической координационной химии не содержат электрондонорных атомов для образования донорно-акцепторной связи. Важную роль в формировании кластеров $[B_nH_n]^{2-}$ и их координационной химии играют многоцентровые связи B-B-B, B-B, B-H-B, M-B, M-B-B, M-B-M (главы 2 и 3 настоящей монографии).

Обобщение литературных данных по координационным соединениям с участием полиэдрических (кластерных) анионов $[B_nX_n]^{2-}$ (n = 6–12, X = H, F–I) позволяет предположить следующую их классификацию [1-3]:

- Комплексы с внешнесферными кластерными анионами, когда связь между $[B_nH_n]^{2-}$ и катионами (включая комплексные) носит преимущественно ионный характер.
- Комплексы с кластерными анионами в качестве лигандов, когда анионы $[B_nH_n]^{2-}$ связаны с центральным атомом (комплексообразователем) различными типами химического взаимодействия: многоцентровыми, мостиковыми и ковалентными.
- Комплексы, образующиеся в результате реакций полиэдрического расширения или сжатия с прямым внедрением в борный остов атомов металлов (или неметаллов), а также фрагментов, содержащих металл (или неметалл) с образованием прямых связей M-B.
- Комплексы типа двойных солей состава $M_2[B_nH_n]$•MX (n = 10, 12; M^+ = K^+–Cs^+, Tl^+, а также комплексные катионы типа $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cren_3]^{3+}$ и т.п.; X^- = Cl^-–I^-, CN^-, BH_4^-, NO_3^- и др.). Химическая связь в этих комплексах преимущественно носит ионный характер.
- Протонированные полиэдрические анионы $[B_nH_{n+1}]^-$, образующиеся за счёт 3-х и 4-центровых связей H^+ с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6–12).

Каждому из вышеперечисленных классов комплексов посвящён отдельный раздел главы.

5.1 Комплексы с внешнесферными кластерными анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 6–12; X = H, F-I)

Комплексные соединения, в которых *клозо*-бороводородные анионы являются противоионами, представляют собой наиболее обширную и хорошо изученную группу соединений. В литературе описано большое количество комплексных соединений, состоящих из катионных комплексов металлов и содержащих *клозо*-бороводородные анионы $B_nH_n^{2-}$ во внешней сфере. В первую очередь это металлы, которые относятся к промежуточным кислотам по Пирсону (такие как Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) и др.). С металлами – жёсткими кислотами по Пирсону кластерные анионы бора вступают в окислительно-восстановительные реакции, восстанавливая металлы до более низких степеней окисления (например, Fe(III)→Fe(II)), а металлы – мягкие кислоты (Cu(I), Ag(I), Au(I), Pb(II) и т.д.) координируют кластерные анионы бора с образованием большого числа разнообразных комплексов с внутрисферными *клозо*-бороводородными анионами, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

В качестве внешнесферных анионов (противоионов) чаще всего выступают наиболее стабильные кластерные анионы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и их галогензамещённые $[B_{12}X_{12}]^{2-}$–$[B_{10}X_{10}]^{2-}$ (X^- = F^-–I^-). Высокая кинетическая и термическая стабильность этих анионов в растворе и в твёрдом состоянии, а также уникальная возможность варьирования размера и заряда предоставляют интересные перспективы их использования в синтетической координационной химии, особенно для изучения влияния геометрических и зарядовых факторов на координационную сферу комплексов. Это влияние заключается главным образом в следующем:

- формирование и состав координационной сферы;
- способ координации лигандов;
- химическая и термическая стабильность комплексов;
- влияние на внутрисферные реакции лигандов.

Комплексные соединения с внешнесферными кластерными анионами $[B_nX_n]^{2-}$ можно подразделять на следующие группы:

- аквакомплексы;
- комплексы с молекулами растворителей в качестве лигандов;
- комплексы с нейтральными лигандами кроме молекул растворителей.

Так как большинство работ по синтезу кластерных анионов проводится в водных растворах, то выделенные продукты практически всегда содержат молекулы воды (или органического растворителя в неводных средах), образующих вокруг центрального атома координационную сферу, состав и строение которой в значительной степени зависят от внешнесферных кластерных анионов. Кристаллизующиеся из водных растворов комплексы могут содержать в координационной сфере различное количество воды (рис. 5.1.1) [1].

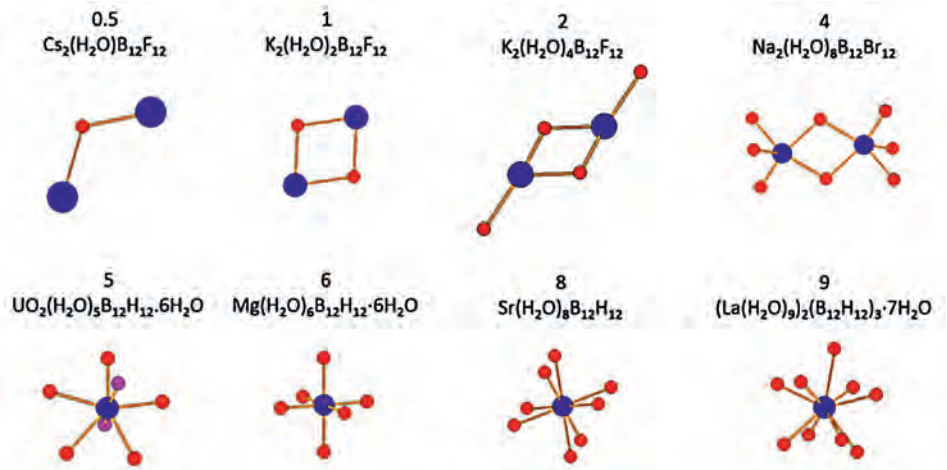


Рис. 5.1.1. Различное координационное окружение аквакомплексов металлов в кристаллах кластерных анионов бора. Красным отмечены атомы кислорода молекул воды, синим – атомы металла [1].

Обычно двухвалентные катионы Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} и др. координируют до 6 молекул воды. Однако это не всегда, например Ca^{2+} может координировать семь молекул H_2O, а Sr^{2+} - восемь молекул H_2O. Одновалентные катионы обычно координируют меньше молекул воды, часто образуя мостиковые связи с H_2O между двумя катионами (рис. 5.1.2) [1].

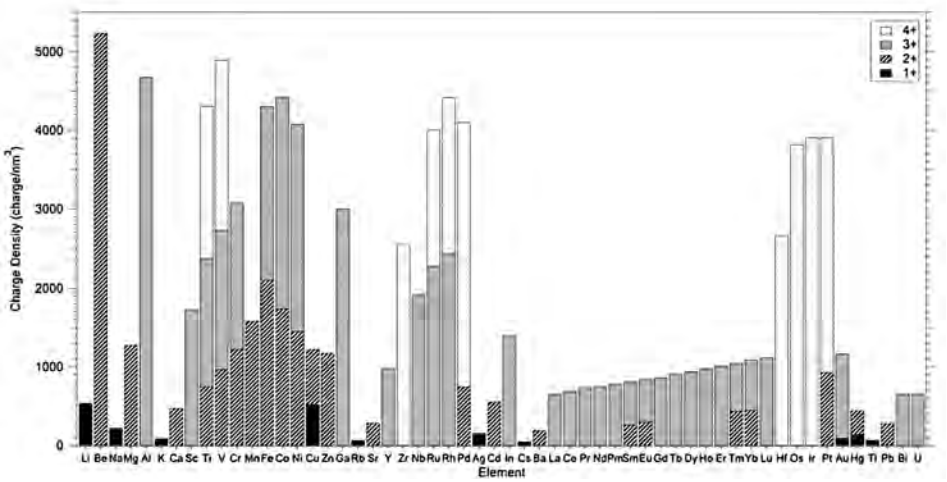


Рис. 5.1.2. Плотность заряда выбранных катионов при координационном числе 6 [1]

Важной характеристикой является плотность заряда катиона как функция ряда ключевых параметров, включая их заряд, ионный радиус и координационное число [2]. Плотность заряда катиона прямо коррелируется с его способностью координировать лиганды, такие как H_2O. Более трудно удалить координированный растворитель из внутренней сферы с катионом, обладающим высокой плотностью заряда. Координационное число катиона оказывает значительное влияние на его плотность заряда и более низкие координационные числа приводят к более высоким плотностям заряда металла. Данные рис. 5.1.2 помогут понять, почему комплексы с элементами с высокой плотностью заряда, такие как Mg^{2+} и Al^{3+}, обычно разлагаются до десольватации, а комплексы с элементами с низкой плотностью заряда (например, Cs^+, Ag^+ и K^+) могут быть десольватированны без разложения, давая чистые безводные *клозо*-бораты. Например, $[Mg(H_2O)_4][B_{12}H_{12}]$ разлагается перед дегидратацией, а $[Li(H_2O)_2]_2[B_{12}H_{12}]$ может быть дегидратирован без разложения при 245°C. Подобная тенденция наблюдается и для ацетонитрильных комплексов.

Галогенизированные *клозо*-додекабораты $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ с X = F–I рассматриваются как перспективные слабо координирующие анионы [3], оказывающие более слабую координационную способность, чем растворители [4]. Идеальные слабо координирующие лиганды имеют высокую степень делокализации заряда по всему аниону, низкий заряд, большие размеры и свойства, типичные для додекаборатов [5].

В литературе описано большое количество комплексных соединений, состоящих из катионных комплексов металлов и содержащих *клозо*-бороводородные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ n = 10, 12 и их производные во внешней сфере. В первую очередь это металлы, которые относятся к промежуточным кислотам по Пирсону (такие как Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) и др.). С металлами – жёсткими кислотами по Пирсону кластерные анионы бора, будучи борогидридными соединениями, вступают в окислительно-восстановительные реакции, восстанавливая металлы до более низких степеней окисления (например, Fe(III) → Fe(II)), а металлы – мягкие кислоты (Cu(I), Ag(I), Au(I), Pb(II) и т. д.) координируют кластерные анионы бора с образованием большого числа разнообразных комплексов с внутрисферными *клозо*-бороводородными анионами, которые будут рассмотрены в следующей главе. Комплексные соединения с внешнесферными *клозо*-боратными анионами можно подразделить на несколько групп.

Аквакомплексы

Данные по комплексам, в состав которых в роли противоиона входит **гексагидро-*клозо*-гексаборатный анион**, низший и наиболее реакционноспособный представитель в ряду полиэдрических анионов бора, немногочисленны. Так, в [6] рассмотрены аквакомплексы щелочных металлов с анионом $[B_6H_6]^{2-}$ состава $M_2[B_6H_6]\cdot nH_2O$ (M = Li^+, Na^+; *n* = 7, 2). Установлено, что при нагревании $Li_2[B_6H_6]\cdot 7H_2O$ удаление последних молекул воды происходит с одновременным разложением соединения, о чём сви-

детельствуют данные ИК-спектроскопии. При термолизе $Na_2[B_6H_6]\cdot 2H_2O$ аквакомплексы теряют координированные молекулы воды и образуют безводную соль $Na_2[B_6H_6]$, отличающуюся высокой устойчивостью. Рентгеноструктурные исследования безводного гексагидро-*клозо*-гексабората калия и цезия показывают, что анион $[B_6H_6]^{2-}$ представляет собой правильный октаэдр, что подтверждает ионное строение солей $K_2[B_6H_6]$ и $Cs_2[B_6H_6]$ [7].

Достаточно широко в литературе представлены аквакомплексы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов и урана с **декагидро-*клозо*-декаборатным анионом**. Авторами [8] изучены аквакомплексы щелочных и щелочноземельных металлов состава $M_2[B_{10}H_{10}]\cdot nH_2O$. Исследования термических свойств полученных комплексов показали, что их ступенчатая дегидратация связана, по-видимому, с существованием двух типов молекул воды, внутри- и внешнесферных. Обнаружено, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ во всех случаях является противоионом.

Для аквакомплекса уранила $UO_2[B_{10}H_{10}]\cdot 7H_2O$, синтез и физико-химические свойства которого описаны в работе [9], сделано предположение о том, что внутреннюю сферу уранила заполняют молекулы воды, полиэдрические анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не взаимодействуют с уранилом и находятся во внешней сфере; связь между ними и комплексным катионом носит ионный характер.

Аквакомплексы марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}]\cdot 2H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) получены в работе [10], и их строение изучено методом РСА (рис. 5.1.3). Комплексы Fe, Co, Ni получены при взаимодействии водного раствора $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ с металлом M; комплекс марганца(II) получен при взаимодействии *клозо*-декабората бария с сульфатом магния; комплекс железа(II) получали взаимодействием водного раствора кислоты $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ с основным карбонатом $[Zn(CO_3)]_2\cdot[Zn(OH)_2]_3$. Согласно проведённым рентгеноструктурным исследованиям, соединения $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}]\cdot 2H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) изоструктурны. Их кристаллическая структура содержит катионы металлов M(II), которые октаэдрически координированы атомами кислорода шести молекул воды. Ещё шесть молекул воды связаны с каждым катионом металла(II) водородными связями, снова образуя искажённый октаэдр. Вторые октаэдры связаны друг с другом общими рёбрами, образуя слой, содержащий катионы $M[H_2O]_6^{2+}$ и молекулы кристаллической воды второй сферы. Между этими слоями расположены декагидро-*клозо*-декаборатные анионы, при этом наблюдаются неклассические водородные связи между положительно поляризованными атомами водорода молекул воды и отрицательно поляризованными атомами водорода кластерных анионов бора.

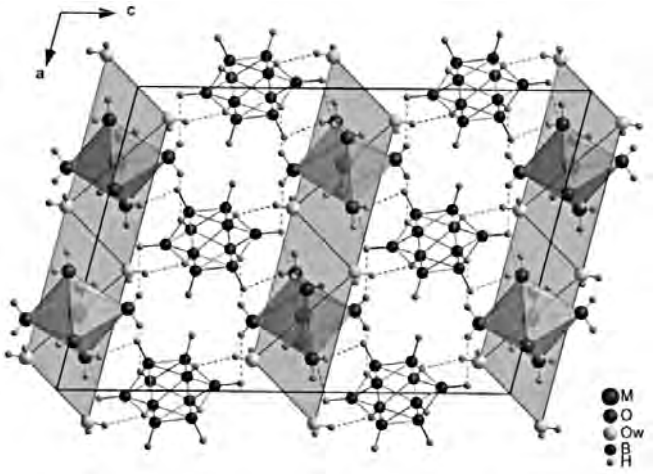


Рис. 5.1.3. Фрагмент ячейки изоструктурных комплексов $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}]\cdot 2H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn)

В работе [11] синтезированы и структурно исследованы пять стехиометрических гидратов, $Ca[B_{10}H_{10}]\cdot xH_2O$, x = 1, 4, 5, 6 и 7. В структурах аквакомплексов с числом молекул воды 6, 7 наблюдается образование катионного комплекса $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Снижение содержания воды до 5 приводит к образованию нейтральных комплексов $\{[Ca(H_2O)_5][B_{10}H_{10}]\}$, в которых координационная сфера кальция достраивается BH-группой борного кластера. Расстояния Ca–B 2.911–3.062 Å, Ca–H 2.492–2.783 Å. Дальнейшее снижение содержания молекул воды приводит к образованию полимерных комплексов $\{[Ca(H_2O)_4][B_{10}H_{10}]\}_n$ (Ca–B 2.709, 3.242 Å, Ca–H 1.982 Å) и $\{[Ca(H_2O)][B_{10}H_{10}]\}_n$ (рис. 5.1.4) (Ca–B 2.827–2.935 Å, Ca–H 2.331–2.695 Å). Данный вид соединений, содержащих внутрисферные кластерные анионы бора, нехарактерен для кальция(II); подробнее такого рода соединения с другими металлами рассмотрены в следующей главе.

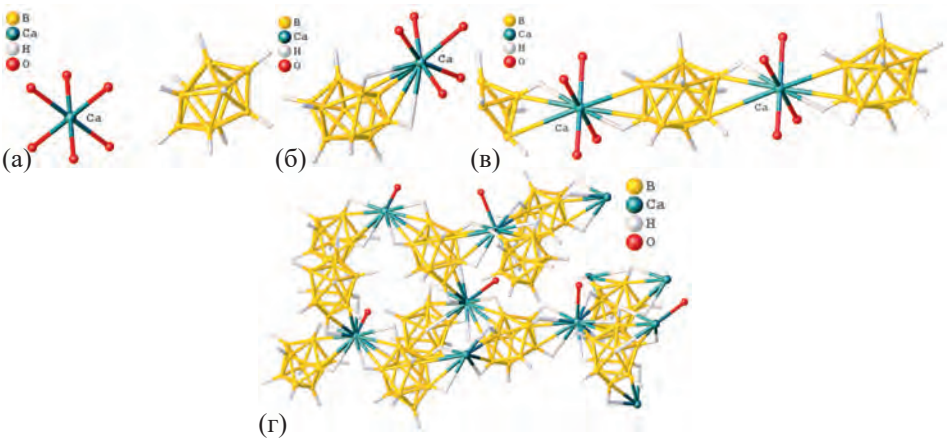


Рис. 5.1.4 Строение аквакомплексов кальция: $[Ca(H_2O)_6][B_{10}H_{10}]$ (а), $\{[Ca(H_2O)_5][B_{10}H_{10}]\}$ (б), $\{[Ca(H_2O)_4][B_{10}H_{10}]\}_n$ (в) и $\{[Ca(H_2O)][B_{10}H_{10}]\}_n$ (г). Атомы водорода молекул воды не показаны.

Наибольшее количество аквакомплексов, в которых бороводородный анион выступает в качестве внешнесферного лиганда, получено и изучено для **додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона**. В работах [12–16] описан синтез, физико-химические свойства и строение аквакомплексов щелочных и щелочноземельных металлов с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Установлено, что катионы щелочных и щелочноземельных металлов гидратируются большим количеством молекул воды, образуя аквакомплексы.

Методом РСА охарактеризованы *клозо*-додекабораты с катионом оксония и гексааквакомплексами металлов $[M(H_2O)_6](H_3O)_2[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), полученные при взаимодействии карбонатов или гидроксидов металлов M(II) с кислотой $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ [17]. Соединения изоструктурны, построены из катионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$, молекулы воды образуют правильный октаэдр вокруг атомов металла. В структурах наблюдаются сильные взаимодействия O–H…H между атомами H молекул воды в координационном полиэдре металла и внешнесферными молекулами воды. Между анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и металлом-комплексообразователем взаимодействие отсутствует. В структуре наблюдаются специфические взаимодействия B–H…H–O между атомами водорода BH-групп полиэдра и H_3O^+ катионами и свободными молекулами воды.

Авторы [20, 21] синтезировали комплексы четырёхвалентного урана и уранила с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Аквакомплексы уранила содержат по одиннадцать молекул воды. Исследование их физико-химических свойств указывает на ионный характер связи комплексного аквакатиона и полиэдрического аниона, что подтверждается данными РСА для $UO_2[B_{12}H_{12}] \cdot 11H_2O$ [20]. В структуре уранил окружён пятью атомами кислорода молекул воды, а основными структурными единицами являются катион $[UO_2(H_2O)_5]^+$, анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и некоординированные молекулы воды. 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 разветвлённой системе водородных связей, присутствующих в данном соединении.

В [22] сообщается о синтезе 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 приходят к мнению, что непосредственное взаимодействие редкоземельный металл–анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ отсутствует, и связь носит преимущественно ионный характер. Данные о составе координационной сферы катиона не приводятся.

Кроме того, описан синтез и строение ещё целого ряда аквакомплексов: $Bi(H_2O)_2(OH)[B_{12}H_{12}]$, $[M(H_2O)_6]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 15H_2O$ (M = Cr^{3+}, In^{3+}), $[Cr(H_2O)_6](H_3O_2)[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 6H_2O$, $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 15H_2O$, $[La(H_2O)_9]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 7H_2O$, и $[M(H_2O)_9]_2[B_{12}H_{12}]_3 \cdot 15H_2O$ (M = Pr^{3+}, Ho^{3+}) [17], а также аквакомплексы $[Cu(H_2O)_{5.5}][B_{12}H_{12}] \cdot 2.5H_2O$ и $[Zn(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 6H_2O$ [23], в которых окружение металлов образовано молекулами воды, при этом *клозо*-додекаборатные анионы участвуют в специфических взаимодействиях B-H…H-O. Интересно, что соединение $[Cu(H_2O)_{5.5}][B_{12}H_{12}] \cdot 2.5H_2O$ построено из биядерных аквакомплексов меди $[Cu_2(H_2O)_{11}]^{4+}$ и кластерных анионов бора [23], а

между элементами структуры обнаружены классические водородные связи и специфические связи между BH-группами борного кластера и OH группами молекул воды.

Для **декахлор-*клозо*-декаборатного аниона** изучены кристаллические структуры аквакомплексов меди(II) $[Cu(H_2O)_4][B_{10}Cl_{10}] \cdot 5H_2O$ [24] и $[Cu(H_2O)_6][B_{10}Cl_{10}] \cdot 4H_2O$ [25], образующиеся при нейтрализации основного карбоната меди(II) кислотой $[(H_3O)_2][B_{10}Cl_{10}]$:

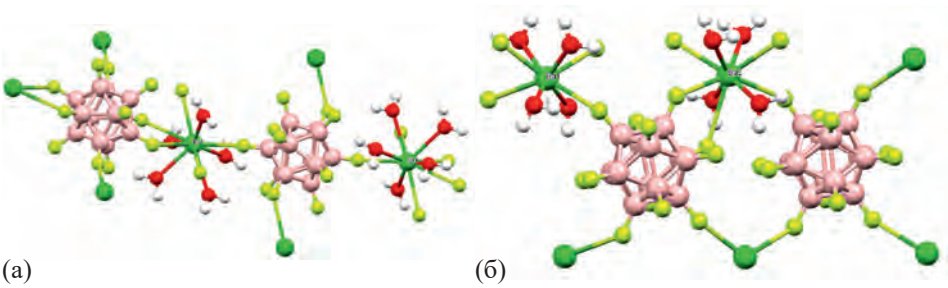
$$(CuOH)_2CO_3 + [(H_3O)_2][B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{H_2O}$$
$$[Cu(H_2O)_4][B_{10}Cl_{10}] \cdot 5H_2O + [Cu(H_2O)_6][B_{10}Cl_{10}] \cdot 4H_2O.$$

Установлено, что комплекс $[Cu(H_2O)_6][B_{10}Cl_{10}] \cdot 4H_2O$ построен из октаэдров $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, которые связаны сольватными молекулами воды в бесконечные цепи, между которыми расположены кластерные анионы бора.

Кроме того, изучены аквакомплексы уранила $[UO_2(H_2O)_6][B_{10}Cl_{10}]$ [26]. Установлено, что внутреннюю сферу уранила образуют молекулы воды, а борные кластеры $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ находятся во внешней сфере и не взаимодействуют с уранильной группой.

Для **додекахлор-*клозо*-додекаборатного аниона** установлено строение аквакомплекса никеля(II) $[Ni(H_2O)_6][B_{12}Cl_{12}] \cdot 6H_2O$, который получен при взаимодействии кислоты $[(H_3O)_2][B_{10}Cl_{10}]$ и карбоната никеля [27]. Авторами установлено, что нагревание соединения выше 30°C приводит к потере кристаллизационных молекул воды и образованию комплекса $[Ni(H_2O)_6][B_{12}Cl_{12}]$.

Строение аквакомплексов щелочноземельных металлов $[M(H_2O)_7][B_{12}F_{12}]$ (M = Ca, Sr), $[Ba(H_2O)_4][B_{12}F_{12}]$, $[Ba(H_2O)_5][B_{12}F_{12}]$, $[Ba(H_2O)_6][B_{12}F_{12}]$, $[Mg(H_2O)_6][B_{12}F_{12}]$, а также кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) $[M(H_2O)_6][B_{12}F_{12}]$ (M = Co, Ni, Zn) с **додекафтор-*клозо*-додекаборатным анионом** описано в работе [28]. Соединения исследованы методом РСА и ИК-спектроскопии, изучены слабые O–H…F водородные связи между катионными комплексами металлов и кластерным анионом бора. Комплексы с 6,7 молекулами воды построены из катионных аквакомплексов металлов и кластерных анионов бора; в комплексах бария с низким содержанием воды $[Ba(H_2O)_5][B_{12}F_{12}]$ и $[Ba(H_2O)_6][B_{12}F_{12}]$ наблюдается координация кластерного аниона бора атомом металла. Строение аквакомплексов бария представлено на рис. 5.1.5.



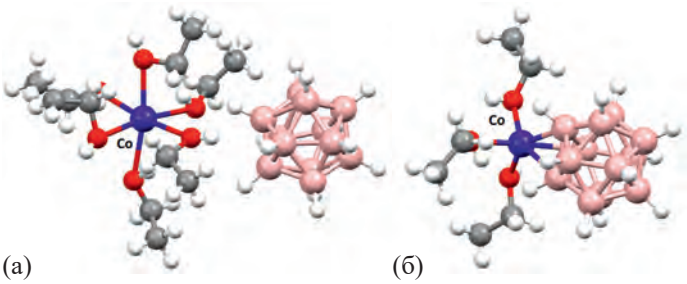
(а) (б)

Рис. 5.1.5. Фрагмент структур $[Ba(H_2O)_5][B_{12}F_{12}]$ (а) и $[Ba(H_2O)_6][B_{12}F_{12}]$ (б).

Комплексы с молекулами растворителей в качестве лигандов

В случае если в реакционном растворе присутствует металл-комплексообразователь и лиганды, которые не обладают сродством к используемому металлу, молекулы растворителей могут участвовать в процессах коомплексообразования и играть роль внурисферных лигандов в образующихся комплексных соединениях. Участие растворителей в процессе комплексообразования необходимо учитывать при изучении координационных свойств кластерных анионов бора.

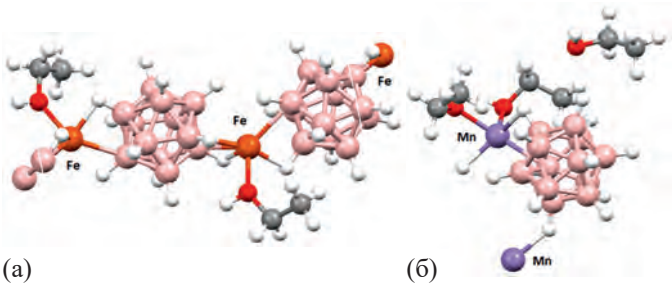
Целый ряд комплексов **магния** и **переходных 3*d*-металлов** с молекулами ***метилового и этилового спирта*** изучен в работе [29]. Соединения получали механоактивацией (шаровым измельчением) смесей $Na_2B_{12}H_{12}$ + MCl_2 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Mg) с последующим добавлением этанола или метанола и сушкой в динамическом вакууме. Кристаллические структуры *клозо*-боратов металлов, содержащие координированные молекулы растворителей, охарактеризованы с помощью температурно-зависимого РСА на синхротронном излучении порошка, расчетов *ab initio*, термического анализа и инфракрасной спектроскопии. Комплексы, содержащие шесть, четыре, три, две или одну молекулу растворителя получены последовательным удалением растворителя. Согласно полученным данным, комплексы, содержащие шесть молекул растворителя, построены из катионов $[M(solv)_6]^{2+}$ (solv = MeOH, EtOH) и анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (например, рис. 5.1.6а). Высушивание соединений приводит к снижению числа координированных молекул спирта до четырёх, трёх и к получению нейтральных комплексов с координированными молекулами спирта и анионами $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 5.1.6б).



(а) (б)

Рис. 5.1.6. Фрагмент структур комплексов $[Co(Et_3OH)_6][B_{12}H_{12}]$ (а), $[Co(Et_3OH)_3][B_{12}H_{12}]$ (б).

Снижение молекул растворителя приводит к образованию полимерных комплексов $[M(solv)_n[B_{12}H_{12}]]$ (solv = CH_3CN, C_2H_5OH, n = 1, 2, 3) (рис. 5.1.7). Дальнейшее удаление молекул воды приводит к получению безводных комплексов вида $[M[B_{12}H_{12}]]$, которые рассмотрены ниже.



(а) (б)

Рис. 5.1.7. Фрагмент структур $[Fe(Et_3OH)][B_{12}H_{12}]$ (а), $[Mn(Et_3OH)_2][B_{12}H_{12}]$ (б).

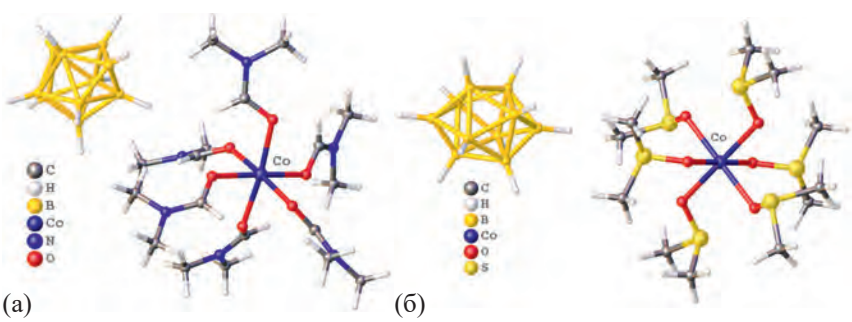
Для $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ получены однотипные комплексы кобальта(II) и никеля(II) $[M(solv)_6][An]$ (M = Co, Ni; solv = DMF, DMSO) с молекулами ***диметилформамида*** или ***диметилсульфоксида*** в качестве лигандов [30, 31]. Комплексы образуются при взаимодействии солей кластерного аниона и хлоридом или нитратом кобальта или никеля в DMF или DMSO.

Комплексы **кобальта(II)** с молекулами диметилформамида или диметилсульфоксида в качестве лигандов получали по реакции:

$$CoCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF\ или\ DMSO} [Co(solv)_6][B_{10}H_{10}]$$ (solv = DMF или DMSO).

Кристаллы $[Co(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (solv = DMF или DMSO) [30] построены из центросимметричных комплексных катионов $[CoL_6]^{2+}$ (L = DMF или DMSO) и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Атом кобальта в соединении $[Co(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ находится в октаэдрическом окружении (рис. 5.1.8а). Длины связей Co–O и *цис*-углы O–Co–O изменяются в интервалах 2.073(1)−2.106(1) Å и 86.92(5)º–99.60(5)º. Два независимых аниона расположены на поворотных осях четвёртого порядка, проходящих через апикальные атомы бора. В кристалле наблюдаются специфические связи C–H...H–B между катионом и анионом, наименьшее расстояние H…H составляет 2.27 Å. Каждый анион находится в «кармане», образованном катионами.

В соединении $[Co(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ (рис. 5.1.8б) атом кобальта имеет почти правильное октаэдрическое окружение: длины связей Co–O составляют 2.079(2)-2.126(2) Å, а отклонение *цис*-углов O–Co–O от 90º не превышает 1.38º. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ расположен на поворотной оси второго порядка, которая проходит через середины рёбер C(3)–C(3)^a и C(5)–C(5)^a. В кристалле комплексные катионы упакованы в трёхмерные каркасы с каналами, параллельными оси *c*, в которых размещены анионы $B_{10}H_{10}^{2-}$. Самые короткие контакты H…H между анионом и катионом составляют 2.17 и 2.21 Å.



(а) (б)

Рис. 5.1.8. Строение $[Co(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (solv = DMF (а), DMSO (б)).

В отсутствие лигандов в реакционном растворе можно получить комплексы **никеля(II)** с молекулами растворителя в качестве лигандов. В литературе описан первый подобный комплекс $[Ni(CH_3CN)_6][B_{10}H_{10}]$ [32], строение которого предположено на основании ИК-спектроскопии и элементного анализа.

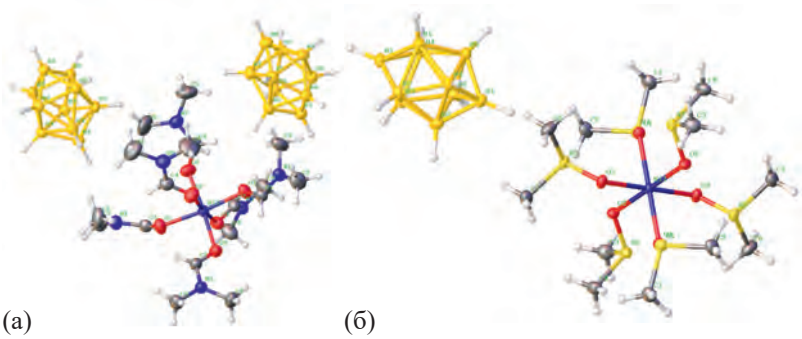
При взаимодействии *клозо*-декабората триэтиламмония и хлорида никеля(II) в DMF или DMSO из реакционного раствора получены кристаллы

аналогичных кобальту соединений никеля(II) $[Ni(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (L = DMF или DMSO) [31]. Соединения изоструктурны вышеописанным комплексам кобальта(II). Реакция протекает согласно схеме:

$$NiCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF\ или\ DMSO} [Ni(solv)_6][B_{10}H_{10}]$$ (solv = DMF или DMSO)

В ИК спектрах $[Ni(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ присутствует необычно четко расщеплённая полоса ν(BH) аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, что позволяет предполагать наличие специфических взаимодействий борного кластера с координированными молекулами лигандов L.

Согласно данным РСА, кристаллы $[Ni(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ построены из катионных комплексов $[Ni(solv)_6]^{2+}$ (L = DMF или DMSO) и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 5.1.9). В структуре $[Ni(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ катион расположен на поворотной оси второго порядка, в $[Ni(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ – в центре симметрии. В окружение атомов Ni входят шесть атомов кислорода молекул L. Октаэдры атомов Ni искажены мало. Длины связей Ni–O составляют 2.042(1)−2.070(2) Å в первом и 2.048(1)−2.083(1) во втором. Отклонение углов ONiO от идеальных значений не превышает 6.4º в первом и 1.25º во втором.



(а) (б)

Рис. 5.1.9. Фрагмент структур $[Ni(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (а) и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ (б).

Аналогичные комплексы **цинка(II) и кадмия(II)** получены для *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов. Описаны комплексы состава $[M(solv)_6][B_nH_n]$, где (M = Zn(II), Cd(II); solv = DMF, DMSO; n = 10, 12) [33, 34]. Комплексы $[M(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ и $[M(DMSO)_6][B_{12}H_{12}]$ образуются при взаимодействии *клозо*-боратов с нитратами цинка(II) и кадмия(II) в DMF или DMSO. Комплексы $[M(DMF)_6][B_{12}H_{12}]$ получены в результате обмена лигандов при перекристаллизации предварительно синтезированных соответствующих гексааквакомплексов $[M(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ (M = Zn(II), Cd(II)) в DMF.

Согласно данным РСА, соединения $[M(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ (M = Zn(II), Cd(II); solv = DMF, DMSO) построены из комплексных катионов $[M(solv)_6]^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 5.1.10). Координационное октаэдрическое окружение атомов металлов M(II) образовано шестью атомами кислорода соответствующих молекул DMF или DMSO. В структурах $[M(solv)_6][B_{10}H_{10}]$ кластерные анионы бора образуют специфические контакты BH…HC с атомами водорода метильных групп молекул DMF или DMSO, длины контактов находятся в диапазоне 2.23–2.70 Å.

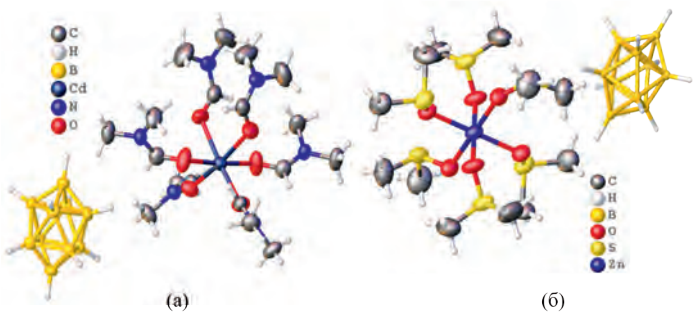


Рис. 5.1.10. Строение комплексов $[Zn(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$ (а) и $[Cd(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (б).

Для декахлор-*клозо*-декаборатного аниона при взаимодействии триэтиламмониевой соли аниона с $CoCl_2$ в DMF и DMSO получены аналогичные комплексы **кобальта(II)** $[Co(solv)_6][B_{10}Cl_{10}]$ [35].

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + CoCl_2 \xrightarrow{CH_3CN \text{ или } DMF \text{ или } DMSO} [Co(solv)_6][B_{10}Cl_{10}]$$

(solv = CH_3CN, DMF; DMSO)

Кристаллы $[Co(solv)_6][B_{10}Cl_{10}]$ построены из катионов $[Co(solv)_6]^{2+}$ и анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ (рис. 5.1.11, 5.1.12а). Молекулы диметилформамида в катионном комплексе кобальта(II) $[Co(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ разупорядочены, на рисунке представлено одно из их положений.

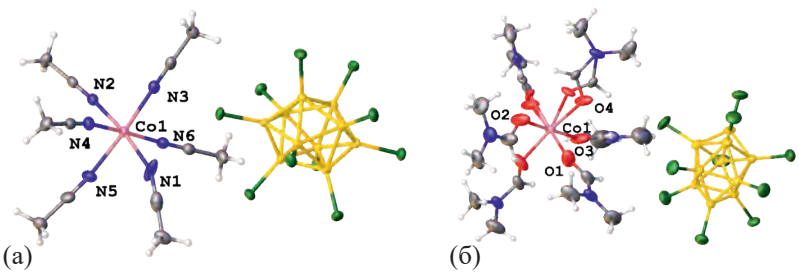
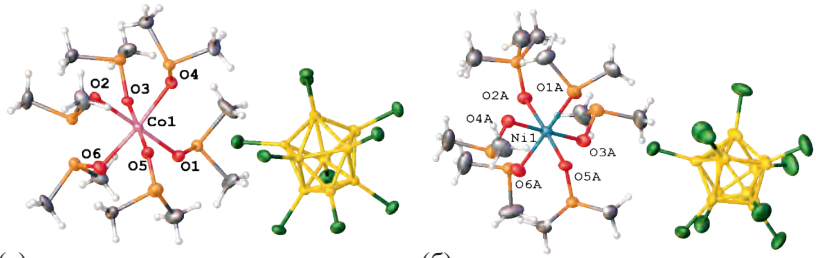


Рис. 5.1.11. Строение комплексов $[Co(CH_3CN)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (а) и $[Co(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (б).

Аналогичные комплексы **никеля(II)** с пергалогенированным кластерным анионом бора $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ [35] образуются по реакции:

$$NiCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{DMF \text{ или } DMSO} [Ni(solv)_6][B_{10}Cl_{10}].$$

В ИК-спектрах комплексов $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ присутствуют полосы валентных колебаний, соответствующие координированным молекулам растворителя: для молекул ДМФА, ν(CO) 1640 $см^{-1}$; для молекул ДМСО, ν(SO) 1004 $см^{-1}$. В спектре $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ присутствуют две полосы валентных колебаний ν(BCl) с максимумами при 1015 и 1157 $см^{-1}$ соответственно. Строение комплекса никеля(II) $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ представлено на рис. 5.1.12б.



(а) (б)

Рис. 5.1.12. Строение комплексов $[Co(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (а) и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (б).

Отметим, что указанные в данном разделе соединения кобальта и никеля могут использоваться для низкотемпературного синтеза боридов металлов за счёт легко уходящих молекул растворителей [36–38].

Авторами [39] описан синтез комплекса **уранила** $UO_2[B_{10}Cl_{10}]\cdot 6DMSO$ и установлено, что координационную сферу уранила заполняют нейтральные молекул диметилсульфоксида, а полиэдрический анион расположен во внешней сфере.

При взаимодействии (2,2,6,6-тетраметилпиперидил)сила[1]ферроценофана с солью $[CHPh_3]_2[B_{12}Cl_{12}]$ в ацетонитриле выделен комплекс **железа(II)** $[Fe(CH_3CN)_6][B_{12}Cl_{12}]$ [40]. Соединение получено в результате деградации исходного комплекса железа(II) с органическим лигандом и образования катионного комплекса железа(II) с молекулами растворителя (рис. 5.1.13).

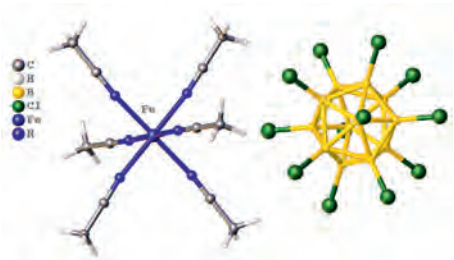
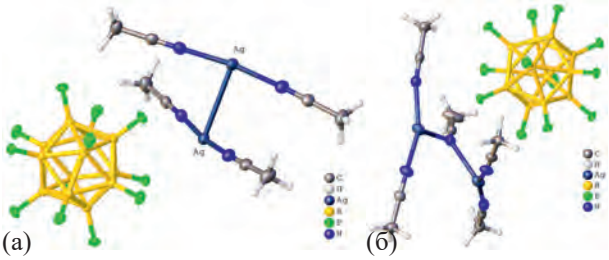


Рис. 5.1.13. Строение комплекса $[Fe(CH_3CN)_6][B_{12}Cl_{12}]$.

Авторы [41] 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: $[Ag(CH_3CN)_4]_2[B_{12}F_{12}]$, $[Ag_2(CH_3CN)_5][B_{12}F_{12}]$, $[Ag_2(CH_3CN)_4][B_{12}F_{12}]$. Строение комплексов с биядерными катионами серебра представлены на рис. 5.1.14.



(а) (б)

Рис. 5.1.14. Строение биядерных комплексов серебра $[Ag_2(CH_3CN)_4][B_{12}F_{12}]$ (а), $[Ag_2(CH_3CN)_5][B_{12}F_{12}]$ (б).

Комплексы с нейтральными органическими и неорганическими лигандами

Реакции комплексообразования классических металлов-комплексообразователей, которые относятся в основном к металлам-кислотам промежуточной группы по Пирсону (Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) и т. д.) в присутствии нейтральных лигандов и кластерных анионов бора обычно приводят к образованию катионно-анионных соединений, которые состоят из катионного комплекса металлов с нейтральными лигандами (как правило, трис-хелатного), а кластерный анион бора образует анионную часть соединения и находится во внешней сфере. Эта категория соединений наиболее многочисленная среди комплексов, содержащих кластерные анионы бора. В качестве лигандов выступают кислород- и азотсодержащие органические молекулы, такие как аммиак, бипиридил, фенантролин, этилендиамин, бензоилгидразин, нитробензоилгидрази, производные бензимидазола и другие.

Комплексы марганца

Синтезирован комплекс марганца(II) с ***клозо*-гексаборатным анионом** $[Mn(Bipy)_3][B_6H_7]_2$ [42]. Как и для других соединений с *клозо*-гексаборатным анионом (комплексы кобальта, никеля), кластерный анион бора выводится из реакционного раствора в виде протонированной формы $[B_6H_7]^-$.

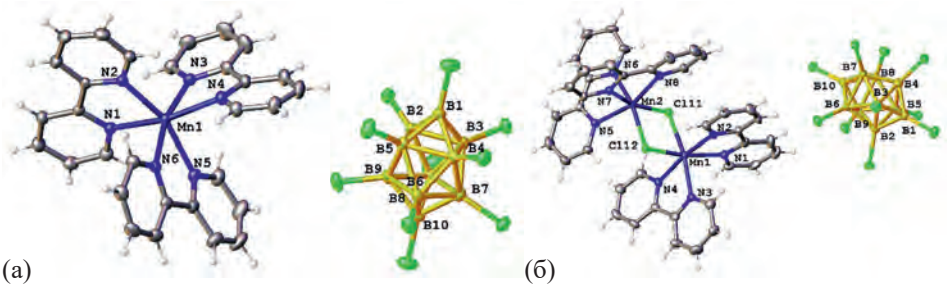
При проведении реакций комплексообразования кобальта(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ установлена способность хлорзамещённого производного стабилизировать биядерный комплекс металла с мостиковыми хлорами и выводить его из реакционного раствора в виде биядерного комплекса кобальта $[(Phen)_2Co(Cl_2)Co(Phen)_2][B_{10}Cl_{10}]$. Изучение реакции комплексообразования марганца(II) в присутствии ***2,2'-бипиридила*** приводит к аналогичным результатам.

В результате реакции комплексообразования марганца(II) при трёхкратном избытке Bipy для ***клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его хлорзамещенного производного $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$** выделены комплексы $[Mn(Bipy)_3][An]$ (An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$) [43]. Реакцию проводили в ДМФА или CH_3CN.

$$MnCl_2 + 3\ Bipy + (Et_3NH)_2[An] \xrightarrow{DMF\ или\ CH_3CN} [Mn(Bipy)_3][An]$$

An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

Методом РСА изучено строение комплексов $[Mn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]\cdot DMF$ и $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$. Соединения состоят из катионных комплексов $[Mn(Bipy)_3]^{2+}$, кластерных анионов бора и молекул растворителя. Строение $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ представлено на рис. 5.1.15а.



(а) (б)

Рис. 5.1.15. Строение $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ (а) и $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2\ CH_3CN$ (б) (молекулы ацетонитрила не указаны)

Снижение соотношения металл : лиганд в случае декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не приводит к изменению строения катионной части, а для хлорзамещённого кластерного аниона бора, как и в случае кобальта, образуется биядерный катионный комплекс с мостиковыми атомами хлора, так что соотношение реагентов влияет на строение координационной сферы металла-комплексообразователя:

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + MnCl_2 + 2\ Bipy \xrightarrow{DMF} [Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$$

Различить два комплекса марганца, биядерный и моноядерный, по данным ИК-спектроскопии не представляется возможным: в ИК-спектре обоих соединений присутствуют полосы валентных колебаний ν(BCl) при 1158 и 1004 $см^{-1}$. Цвет кристаллов $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ – ярко-жёлтый, кристаллов $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ – лимонно-жёлтый, что также не позволяет с надёжностью разделить комплексы визуально. Различный состав комплексов предположен по данным элементного анализа (по аналогии с комплексами кобальта) и впоследствии подтверждён методом РСА [43]. Строение комплекса $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ представлено на рис. 5.1.15б.

Аналогичная реакция комплексообразования **марганца(II)** с Bipy и димерным кластером бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ приводит к получению трис-хелатного комплекса магния $[Mn(Bipy)_3][$*транс*-$B_{20}H_{18}]$ [44]:

$$MnCl_2 + (Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}] + 3\ Bipy \xrightarrow{DMF} [Mn(Bipy)_3][B_{20}H_{18}].$$

Строение соединения установлено методом РСА. Кластерный анион находится во внешней сфере.

Комплексы железа

Изучение процессов комплексообразования **железа(II)** с кластерными анионами бора в присутствии органических лигандов показало, что строение образующихся соединений зависит от природы используемых лигандов L.

Взаимодействие солей железа(II) (сульфата, хлорида) с трёхкратным избытком лиганда ***2,2′-бипиридила (Bipy) и 1,10-фенантролина (Phen)*** в воде или органических растворителях (этиловый спирт, ДМФА, ацетонитрил и т.д.) приводит к образованию в реакционном растворе катионных комплексов железа(II) с соответствующими лигандами $[FeL_3]^{2+}$:

$$Fe^{2+} + 3\ L \rightarrow [FeL_3]^{2+}\ (L = Bipy\ или\ Phen)$$

Эта реакция хорошо изучена для водного раствора и используется для качественного и количественного определения ионов железа(II) в воде. Образование комплексов $[FeL_3]^{2+}$ очень легко контролировать, т. к. они придают реакционному раствору характерную красную окраску (оранжево-красную в случае Phen и малиновую в случае Bipy).

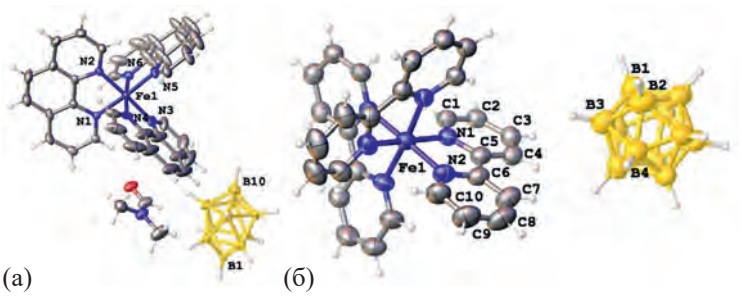
Добавление к реакционному раствору, содержащему $[FeL_3]^{2+}$, солей *клозо*-декаборатного аниона или *клозо*-додекаборатного аниона приводит к синтезу комплексов $[FeL_3][B_{10}H_{10}]$ или $[FeL_3][B_{12}H_{12}]$ (L = Bipy, Phen) [45] с высоким выходом, так что протекает реакция обмена противоионами:

$Fe^{2+} + 3L \rightarrow [FeL_3]^{2+}$

$[FeL_3]^{2+} + [An]^{2-} \rightarrow [FeL_3][An]$

(L = Bipy или Phen; An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$)

Образование комплексов $[FeL_3][An]$ наблюдается независимо от растворителя (воды, ацетонитрила, DMF). Ряд комплексных соединений с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ охарактеризован методом РСА (рис. 5.1.16) [45]. Соединения построены из катионных комплексов $[FeL_3]^{2+}$, кластерных анионов бора и обычно содержат сольватированные молекулы соответствующего растворителя.



(а) (б)

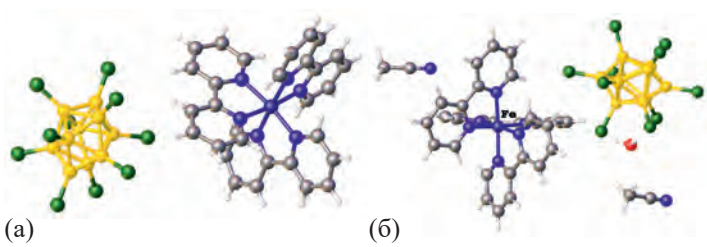
Рис. 5.1.16. Строение комплексов $[Fe(Phen)_3][B_{10}H_{10}] \cdot 3DMF$ (а), $[Fe(Bipy)_3][B_{12}H_{12}]$ (б)

Аналогичные трис-хелатные комплексы железа(II) $[FeL_3][B_{10}Cl_{10}]$ (L = Bipy, Phen) получены для декахлор-*клозо*-декаборатного аниона [46] (рис. 5.17).

$Fe^{2+} + 3L \rightarrow [FeL_3]^{2+}$

$[FeL_3]^{2+} + [B_{10}Cl_{10}]^{2-} \rightarrow [FeL_3][B_{10}Cl_{10}]$ (L = Bipy, Phen)

Комплекс $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN \cdot H_2O$ (рис. 5.1.17б) содержит по три кристаллографически независимых катиона и аниона. Кластерные анионы бора образуют внешнюю сферу комплексов [46].



(а) (б)

Рис. 5.1.17. Строение комплексов $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot CH_3CN$ (а) (молекула CH_3CN не показана), $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2\ CH_3CN \cdot H_2O$ (б).

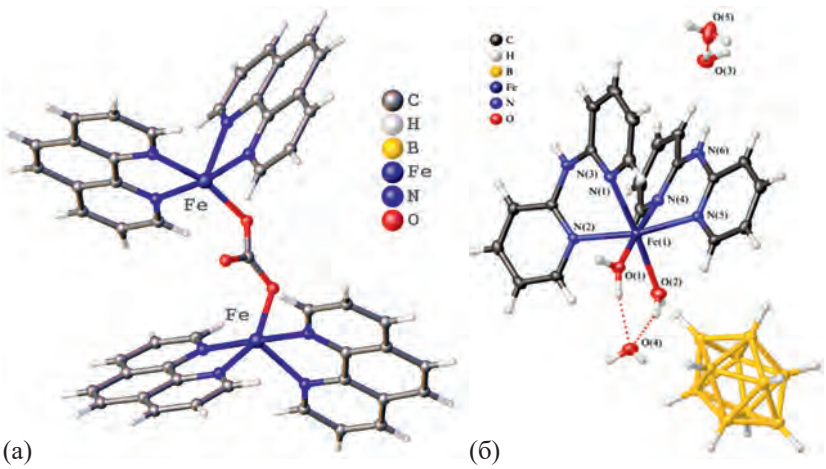
Соотношение лиганда к металлу не влияет на состав образующихся комплексов. Варьирование соотношение лиганда к металлу или растворителя не позволяет изменить координационную сферу железа(II). Данные комплексы образуются при соотношении M : L = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, что указывает на высокую стабильность катионных комплексов $[FeL_3]^{2+}$. При увеличении соотношения M : L = 1 : 5 образуется соединение $[Fe(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2\,Bipy \cdot CH_3CN$ [46].

Комплексы $[FeL_3]^{3+}$ не могут быть получены прямым способом при взаимодействии солей железа(III) со свободными лигандами L из-за низкой константы равновесия и их нестабильности в водных растворах [47]. При этом комплекс $[FeL_3]^{3+}$ восстанавливается до $[FeL_3]^{2+}$ через ряд промежуточных аква-, оксо- и гидроксокомплексов, точное строение которых не определено. Так, в [48] предполагается, что интермедиатами процесса восстановления железа(III) могут быть комплексы $[FeL_2(OH)_2FeL_2]^{4+}$ и $[L_2Fe(OH)_2]$. В связи с этим получение окисленных форм комплексов $[FeL_3]^{3+}$ возможно только при окислении уже сформированных комплексов железа(II) $[FeL_3]^{2+}$ сильными окислителями, такими как ионы церия(IV) [49], а для стабилизации $[FeL_3]^{3+}$ в растворе необходимо присутствие окислителя.

При проведении реакции комплексообразования $FeCl_3$ с лигандами Bipy и Phen в ДМФА оказалось, что помимо комплексов железа(II) $[FeL_3][B_{10}H_{10}]$ для декагидро-*клозо*-декаборатного аниона на поверхности реакционного раствора мгновенно образуются кристаллы синего цвета [50].

$$Fe^{3+} + [B_{10}H_{10}]^{2-} + 3L \xrightarrow{DMF} [Fe_2((\mu\text{-}CO_3)L_4][B_{10}H_{10}] + [Fe^{II}L_3][B_{10}H_{10}]$$
(L = Bipy или Phen)

Строение комплекса установлено методом РСА (рис. 5.1.18а). Соединение $[Fe^{II}_2(\mu\text{-}CO_3)(Phen)_4][B_{10}H_{10}] \cdot 2.5$ DMF [50] представляет собой биядерный комплекс железа(II) с мостиковой карбонатной группой, которая находится в *анти, анти*-конфигурации по отношению к атомам железа.



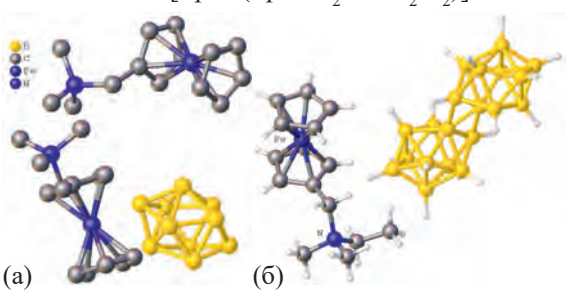
(а) (б)

Рис. 5.1.18. (а) Строение катионного комплекса железа(II) в соединении $[Fe_2(\mu\text{-}CO_3)(Phen)_4][B_{10}H_{10}] \cdot DMF$; (б) строение $[Fe(BPA)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}] \cdot 3H_2O$. Водородные связи O–H···O и N–H···O показаны пунктирными линиями

В случае использования в качестве лиганда ***2,2′-бипиридиламина (BPA)*** из водного раствора образуются комплексы $[Fe(BPA)_2(H_2O)_2][An]$ (An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$) [51]. Строение соединения $[Fe(BPA)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]\cdot 3H_2O$ определено методом РСА (рис. 5.1.18б). В соединении молекулы воды вместе с двумя молекулами BPA входят во внутреннюю координационную сферу. Кластерный анион бора находится во внешней сфере.

Комплексы железа(II) с ***2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином*** (L) $[FeL_2][B_{10}H_{10}]\cdot 2H_2O$ и $[FeL_2][B_{12}H_{12}]\cdot H_2O$ синтезированы в работе [52].

Известны структуры комплексов железа(II) с ***циклопентадиенильными лигандами*** и кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ [53] и димерным кластером [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ [54] (рис. 5.1.19). Комплексы получены по обменной реакции при взаимодействии солей кластерного аниона бора с иодидом соответствующего комплекса железа [*Cp*Fe(*Cp*-CH_2-NMe_2Et_2)]I в системе ацетон/вода.



(а) (б)

Рис. 5.1.19. Структура комплексов железа $[CpFe(Cp\text{-}CH_2\text{-}NMe_2Et_2)]_2[B_{10}H_{10}]$ (а) (атомы водорода не показаны) и $[CpFe(Cp\text{-}CH_2\text{-}NMe_2Et_2)]_2$[*trans*-$B_{20}H_{18}$] (б).

Аналогичные комплексы железа получены для *клозо*-додекаборатного аниона. Описана структура комплексов $[CpFe(Cp\text{-}CH_2\text{-}NMe_2Et_2)]_2[B_{12}H_{12}]\cdot C_6H_6$ [55], $[CpFe(Ph\text{-}CH\text{-}(CH_3)_2)]_2[B_{12}H_{12}]$ [56], $[CpFe(Naph]_2[B_{12}H_{12}]$ (Naph = тетрагидронафталин) [57].

Кроме того, авторы [58] получили циклопентадиенильный комплекс железа с **димерным трианионом** $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ состава $[CpFe\{C_5H_4(CH_2NMe_3)\}]_3[B_{24}H_{23}]\cdot 1.5\ CH_3CN$. Комплекс получен при взаимодействии иодида $[CpFe\{C_5H_4(CH_2NMe_3)\}]I$ с $(Bu_4N)_3[B_{24}H_{23}]$, полученного электролизом раствора $Na_2[B_{12}H_{12}]$ в ацетонитриле. Методом РСА установлено, что трианион $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ состоит из двух икосаэдров $B_{12}H_{11}$, связанных мостиковым атомом водорода, причём угол B-H-B' составляет 128.2°, а расстояния B-H' и B'-H' равны 1.21(3) и 1.23(3) Å, соответственно (рис. 5.1.20).

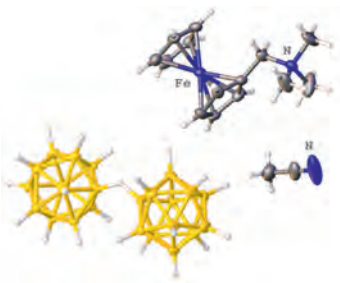
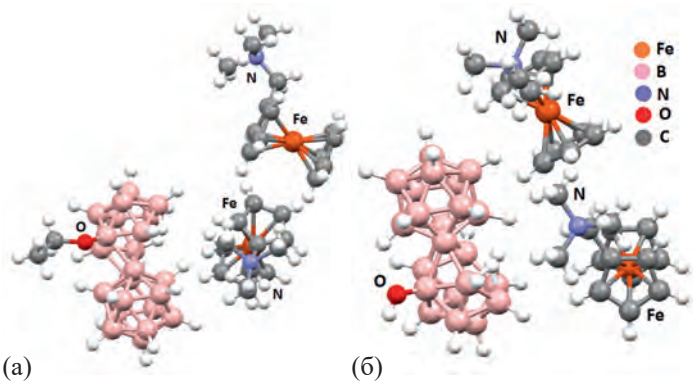


Рис. 5.1.20. Структура комплекса железа $[CpFe\{C_5H_4(CH_2NMe_3)\}]_3[B_{24}H_{23}]\cdot 1.5CH_3CN$, показан один из трёх катионных комплексов железа.

Комплекс железа с циклопентадиенильным лигандом $[Cp_2Fe]_2[B_{12}F_{12}]$ получен для **додекафтор-*клозо*-додекаборатного аниона** [59], структура соединения определена методом РСА. Соединение построено аналогично вышеописанным комплексам кобальта. Кроме того, описаны комплексы железа с производными циклопентадиенила $[CpFe(C_5H_4CH_2NMe_2Et]_2[B_{12}I_{12}]$ [60] (который содержит **додекаиод-*клозо*-додекаборатный анион**) и $[(C_5H_4C(CH_3)_2(CH_2)_5Et]_2Fe][B_{12}F_{12}]$ [61].

Отметим также, что авторами [62] сообщается о получении первых производных **конденсированного макрополиэдрического аниона $[B_{22}H_{22}]^{2-}$**, который представляет собой кластер, построенный из икосаэдра *клозо*-B_{12} с кластером *нидо*-B_{10}. Анионы $[B_{22}H_{21}OH]^{2-}$ и $[B_{22}H_{21}OEt]^{2-}$ получены в результате обработки этанолом продуктов реакции между $HgBr_2$ и $[NBzlEt_3]_2[B_{22}H_{22}]$. В присутствии иодида $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2(Me)_3N)]I$ получены комплексные соединения железа(II) с циклопентадиенилом и соответствующими производными кластерного аниона бора $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2(Me)_3N)]_2[B_{22}H_{21}OH]\cdot EtOH$ (рис. 5.1.21а) и $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2(Me)_3N)]_2[B_{22}H_{21}OEt]\cdot 2CH_2Cl_2$ (рис. 5.1.21б).



(а) (б)

Рис. 5.1.21. Строение $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2(Me)_3N)]_2[B_{22}H_{21}OH]\cdot EtOH$ (а) и $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2(Me)_3N)]_2[B_{22}H_{21}OEt]\cdot 2CH_2Cl_2$ (б). Молекулы растворителей не показаны.

Для **додекахлор-*клозо*-додекаборатного аниона** выделен гетеробиметаллический комплекс железа(II)-титана(I) додекахлор-*клозо*-додекаборат бис((μ-2,2',2"-нитрилотрис(N-{[диизопропилфосфанил]метил}бензол-1-аминидо))титан-железо [63], строение которого представлено на рис. 5.1.22.

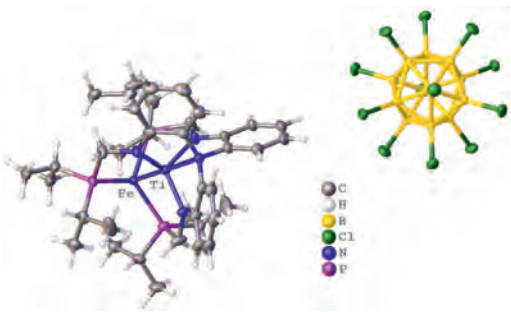


Рис. 5.1.22. Строение гетерометаллического комплекса титана-железа $[FeTi[N(o\text{-}(NCH_2P(^iPr)_2)C_6H_4)_3][B_{12}Cl_{12}]\cdot THF$.

Комплексы кобальта и никеля

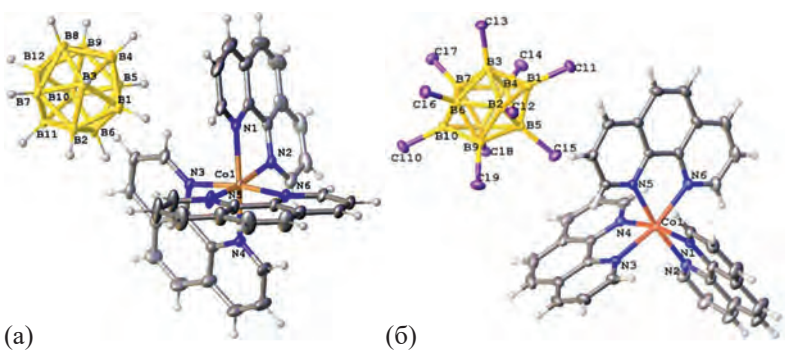
В работах [64, 65, 66] исследованы комплексные соединения **Co(II) и Ni(II)** с нейтральными азотсодержащими лигандами ***Bipy и Phen*** и ***клозо*-боратными анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$** общей формулы $[ML_3][B_nH_n]\cdot xH_2O$ (M = Co, Ni; L = Bipy, Phen; n = 10, 12; x = 1, 2). Комплексы получены при проведении реакций комплексообразования в водных растворах. Установлено, что *клозо*-бороводородные анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не входят во внутреннюю сферу комплексов, а являются противоионами. Молекулы бипиридила и фенантролина выступают типичными бидентатными лигандами и присоединяются к центральному атому металла через два атома азота, образуя *трис*-хелатное октаэдрическое окружение. В комплексах $[ML_3][B_nH_n]$ [64–66] нейтральные лиганды образуют характерные для 3*d*-металлов координационные сферы – октаэдры, а полиэдрические анионы $[B_nH_n]^{2-}$ располагаются во внешней сфере комплексов. Методом РСА соединения не изучены.

Позднее проведение реакций в органических растворителях позволило авторам [67, 68] получить кристаллы комплексов $[ML_3][B_nH_n]$ (M = Co, Ni; L = Bipy, Phen; n = 10, 12), пригодные для РСА. Взаимодействие хлорида кобальта с *клозо*-декаборатом триэтиламмония и трёхкратным избытком Bipy или Phen в ацетонитриле и ДМФА приводит к образованию комплексов $[CoL_3][B_{10}H_{10}]$ (L = Bipy, Phen). Аналогичные *трис*-хелатные комплексы образует анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Реакция протекает согласно схеме:

$(Et_3NH)_2[An] + CoCl_2 + 3\ L \rightarrow [CoL_3][An]$

(L = Bipy, Phen; An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$)

Строение комплексов представлено на рис. 5.1.23. Комплексы построены из катионов $[Co(Phen)_3]^{2+}$ и кластерных анионов бора. Кластерные анионы бора образуют внешнюю сферу комплексов.



(а) (б)

Рис. 5.1.23. Строение комплексов $[Co(Phen)_3][B_{12}H_{12}]$ (а), $[Co(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}]$ (б).

Добавление солей перхлорированного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ к реакционному раствору, содержащему двукратный избыток Phen по отношению к кобальту, привело к получению биядерного комплекса кобальта с декахлор-*клозо*-декаборатным анионом во внешней сфере (рис. 5.1.24) [68], который выпадает из реакционного раствора в виде кристаллов розового цвета.

$(Et_3NH)_2[An] + CoCl_2 + 2\ Phen \rightarrow [Co_2(Phen)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$

В полученном соединении атомы кобальта находятся в октаэдрическом окружении, образованном двумя молекулами фенантролина и мостиковыми атомами хлора, которые соединяют атомы металлов между собой [68]. Кластерный анион бора образует внешнюю сферу комплекса.

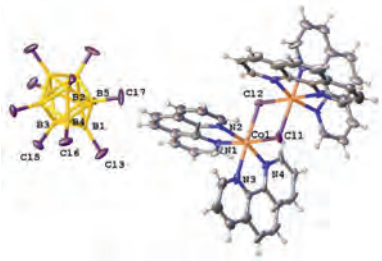


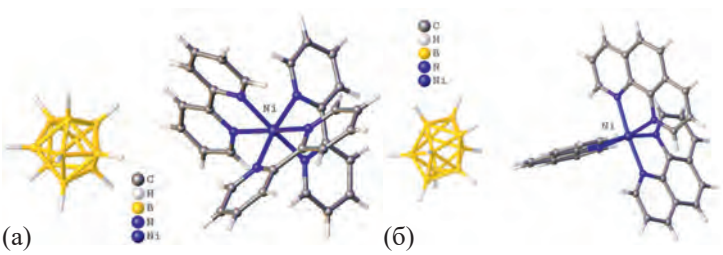
Рис. 5.1.24. Строение биядерного комплекса кобальта $[Co_2(Phen)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]\cdot CH_3CN$. Молекулы растворителей не показаны.

Отметим, что аналогичная реакция для анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не приводит к выведению биядерных комплексов кобальта из раствора. При соотношении Co : L = 1 : 2 образуются вышеописанные трис-хелатные комплексы кобальта с меньшим выходом.

Реакции комплексообразования **никеля(II)** в присутствии трёхкратного избытка лиганда L (L = ***Bipy*** или ***Phen***) и *клозо*-бората триэтиламмония в системе CH_3CN/H_2O или DMF/H_2O в случае Bipy и Phen привело к выделению монокристаллов комплексов $[NiL_3][An]$ (L = Bipy, Phen; An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$) [35, 69] .

$$Ni^{2+} + 3\ L + [An]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN/H_2O\ или\ DMF/H_2O} [NiL_3][An]\ (L = Bipy;\ Phen)$$

Полученные соединения выделены в виде сольватов из соответствующих реакционных растворов. Для ряда соединений строение удалось установить методом РСА. Основными структурными элементами кристаллов $[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$, $[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}] \cdot 3CH_3CN \cdot 0.5H_2O$, $[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF \cdot 0.32H_2O$, $[Ni(Phen)_3][B_{12}H_{12}]\cdot 1.5DMF\cdot 0.25H_2O$ [69], $[Ni(Phen)_3][B_{12}H_{12}]\cdot DMF\cdot H_2O$ [70] и $[Ni(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot DMF$ [35] являются комплексные катионы $[NiL_3]^{2+}$ и полиэдрические анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. В комплексах $[NiL_3]^{2+}$ три бидентатных лиганда Bipy или Phen расположены в приблизительно взаимно перпендикулярных плоскостях и образуют искажённое октаэдрическое окружение атома Ni (рис. 5.1.25). Соединения изоструктурны вышеописанным комплексам $[FeL_3][B_nH_n]$ (L = Bipy, Phen).



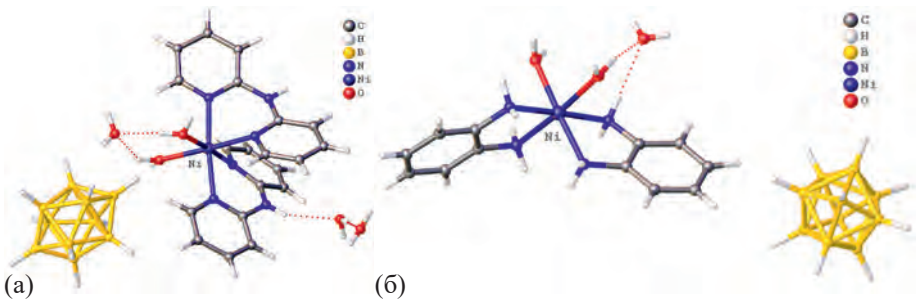
(а) (б)

Рис. 5.1.25. Строение $[Ni(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]\cdot 3CH_3CN\cdot 0.5H_2O$ (а), $[Ni(Phen)_3][B_{10}H_{10}]\cdot 4DMF\cdot 0.32H_2O$ (б). Молекулы растворителей не показаны.

Проведение аналогичной реакции в тех же условиях с трёхкратным избытком ***2,2'-бипиридиламина (BPA) или диаминобензола (DAB)*** приводит к получению комплексных соединений состава $[NiL_2(H_2O)_2][B_nH_n]$ (n = 10, 12) [69]. Избыток лиганда L выпадает из бесцветного маточного раствора в виде белых игольчатых кристаллов.

$$Ni^{2+} + 3\,L + [B_nH_n]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN/H_2O} [NiL_2(H_2O)_2][B_nH_n]\ (n = 10, 12;\ L = BPA, DAB)$$

В случае DAB и BPA независимо от соотношения L к Ni (3 : 1, 2 : 1 или 1 : 1) в присутствии молекул воды в реакционном растворе образуются исключительно аквакомплексы $[NiL_2(H_2O)_2][B_nH_n]$ [69], что говорит о высокой устойчивости образующегося в воде катионного комплекса $[NiL_2(H_2O)_2]^{2+}$ (L = BPA, DAB). Согласно данным РСА, сольваты построены из комплексных катионов $[NiL_2(H_2O)_2]^{2+}$, *клозо*-бороводородных анионов и молекул кристаллизационной воды (рис. 5.1.26). Строение полученных комплексов полностью соответствует вышеописанным $[Fe(BPA)_2(H_2O)_2][B_nH_n]$, полученным при проведении реакций комплексообразования железа(II) в присутствии лигандов L.



(а) (б)

Рис. 5.1.26. Строение комплексов никеля $[Ni(BPA)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]\cdot H_2O$ (а), $[Ni(DAB)_2(H_2O)_2][B_{10}H_{10}]\cdot 3H_2O$ (б).

Для **димерного кластерного аниона бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$** получены *трис*-хелатные комплексы никеля(II) $[NiL_3][B_{20}H_{18}]$ (L = Biру или Phen) [71]. Соединения образуются при взаимодействии солей димерного кластерного аниона с хлоридом никеля(II) в ацетонитриле.

$$(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}] + NiCl_2 + 3\,L \xrightarrow{CH_3CN} [NiL_3][B_{20}H_{18}]\ (L = Biру\ или\ Phen)$$

Комплексы никеля с анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ также можно получать окислением комплексов никеля $[NiL_3][B_{10}H_{10}]$ солями церия (IV), выход продуктов не превышает 50% по бору, т. к. кластерный анион частично разлагается до боратов.

$$[NiL_3][B_{10}H_{10}] + (NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] \xrightarrow{DMF} [NiL_3][B_{20}H_{18}]\ (L = Biру\ или\ Phen)$$

Реакция комплексообразования **кобальта(II)** в присутствии ***BPA*** и *клозо*-декабораного аниона в ДМФА привела к образованию комплекса $[Co(BPA)_2(DMF)_2][B_{10}H_{10}]$ [67].

$$CoCl_2 + 2\,BPA + [B_{10}H_{10}]^{2-} \xrightarrow{DMF} [Co(BPA)_2(DMF)_2][B_{10}H_{10}]$$

Комплекс выделен в виде сольвата $[Co(BPA)_2(DMF)_2][B_{10}H_{10}]\bullet C_6H_6$ [67]. Кристалл, исследованный методом РСА, содержит комплексный дикатион $[Co(BPA)_2(DMF)_2]^{2+}$, *клозо*-декаборатный дианион и молекулу бензола-растворителя (рис. 5.1.27).

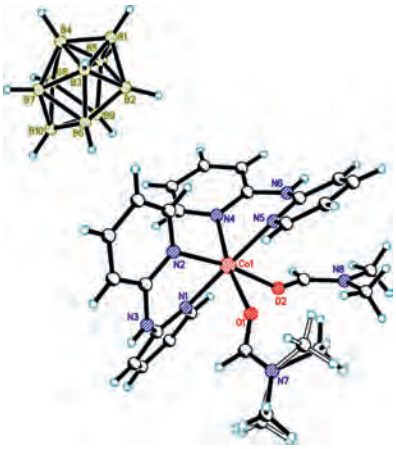


Рис. 5.1.27. Строение комплекса $[Co(BPA)_2(DMF)_2][B_{10}H_{10}]\bullet C_6H_6$. Молекулы растворителей не показаны.

В качестве органических лигандов в реакциях комплексообразования никеля использовали ***производные бензимидазола 1-метил-2-пиридин-2-ил-1Н- и 1-метил-2-фенилиминометил-1Н-бензимидазолы*** (L^1 и L^2 соответственно). Их строение и координация к атомам металла при комплексообразовании показана на рис. 5.1.28.

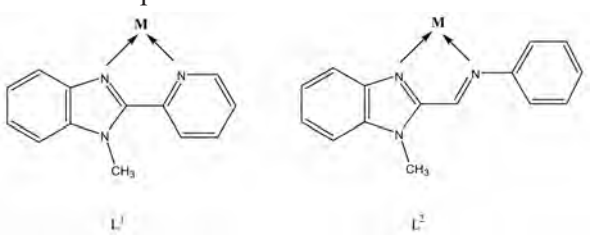


Рис. 5.1.28. Координация бензимидазольных лигандов L^1 и L^2 в комплексах $[M(BZM)_3][B_{10}H_{10}]$.

Комплексы **никеля(II)** $[Ni(BZM)_3][B_{10}H_{10}]$ (L = L^1 или L^2) [72] получены при взаимодействии *клозо*-декабората триэтиламмония с хлоридом никеля(II) и трёхкратным избытком производных бензимидазола L^1 или L^2. Соединения образуются селективно с хорошим выходом.

$$(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + NiCl_2 + 3\ BZM \xrightarrow{DMF} [Ni(BZM)_3][B_{10}H_{10}]$$

$BZM = C_{13}N_3H_{11}$ (L^1) или $C_{15}N_3H_{13}$ (L^2)

Согласно данным РСА [72], кристаллы $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3][B_{10}H_{10}]\cdot 1.797CH_3CN$ построены из комплексных катионов $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3]^{2+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и сольватных молекул ацетонитрила (рис. 5.1.29а). Искажённое октаэдрическое окружение атома Ni образуют три имидазольных и три пиридиновых атома N. Комплексы $[Ni(L^1)_3]^{2+}$, в которых разупорядоченные молекулы

L^1 занимают основные позиции, имеют *меридиональную конфигурацию*. В этих комплексах длины связей Ni-N с имидазольными атомами азота (2.010(4) – 2.076(3) Å) короче, чем с пиридиновыми (2.132(4) – 2.179(5) Å). Молекулы $C_{13}N_3H_{11}$ уплощены. Комплекс с минорным компонентом молекулы N(4)–C(26) и основным компонентом молекулы N(1) – C(13) имеет *граневую конфигурацию*. Остальные сочетания молекул соответствуют меридиональному изомеру (рис. 5.29б).

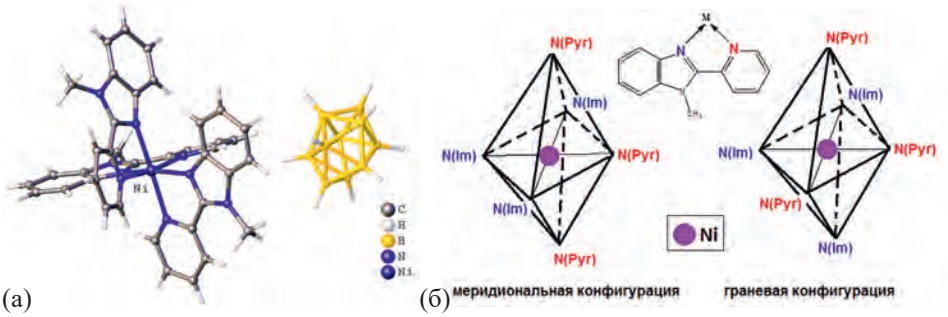


Рис. 5.1.29. Строение $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3][B_{10}H_{10}]\cdot 1.797CH_3CN$: (а) фрагмент структуры; (б) схематическое строение меридионального и граневого изомеров катиона $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3]^{2+}$, сокристаллизованных в $[Ni(C_{13}N_3H_{11})_3][B_{10}H_{10}]\cdot 1.797CH_3CN$

Синтезированы и исследованы некоторые физико-химические свойства катионных комплексов двухвалентных **кобальта и никеля** с лигандами ***бензоилгидразин Bh и мета-нитробензоилгидразин m-NBh***, содержащими два различных донорных атома: атом кислорода и атом азота. В качестве противоионов комплексы содержат анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [73, 74].

Влияние полиэдрических анионов $[B_nH_n]^{2-}$, $n = 10, 12$ на состав координационной сферы наблюдается в случае ***этилендиаминовых*** комплексов Co(II) и Ni(II) [75]. Описан синтез и предполагаемое строение комплексов $[Coen_3][B_{12}H_{12}]\cdot 2H_2O$ и $[Nien_3][B_{12}H_{12}]\cdot 2H_2O$ [75], в которых комплексный *трис*-хелатный катион имеет форму октаэдра, а анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ расположен во внешней координационной сфере. Позднее структура $[Nien_3][B_{12}H_{12}]\cdot 2H_2O$ определена методом РСА [76].

В [77] описан синтез и строение псевдоклатрохелатного комплекса **кобальта** с **декахлор-*клозо*-декаборатным анионом** $[Co(PzOx)_3(BC_6H_5)DMF]_2[B_{10}Cl_{10}]$. Соединение получено при взаимодействии 2-***ацетилпиразолоксима PzOxH*** и фенилборной кислоты с $[Co(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$. Согласно данным РСА, соединение содержит два независимых катиона кобальта(II) в высокоспиновом состоянии $[Co(PzOx)_3(BC_6H_5)DMF]^+$ (Co–N 2.115(4)–2.198(3) Å), анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, сольватные молекулы бензола и дихлорметана и две молекулы DMF, которые связаны с моношапочными трис-пиразолоксиматными лигандами с помощью водородных связей N–H…O (рис. 5.1.30).

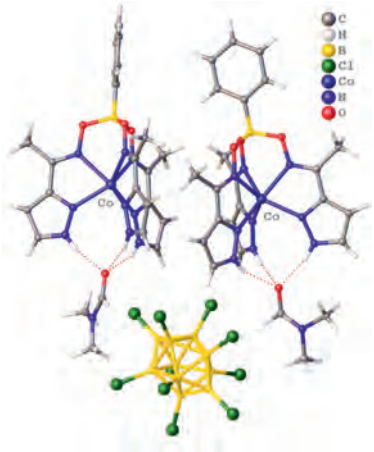
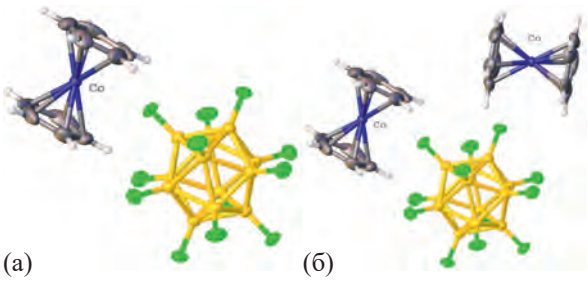


Рис. 5.1.30. Строение псевдоклатрохелатного комплекса кобальта $[Co(PzOx)_3(BC_6H_5)DMF]_2[B_{10}Cl_{10}]$

Строение циклопентадиенильного комплекса **кобальта(II)** с **декафтор-*клозо*-декаборатным анионом** $[Cp_2Co][B_{12}F_{12}]$ описано в [78] (рис. 5.1.31а). Авторы получили комплекс кобальта с $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ и окислили его под действием AsF_5 в SO_2 с образованием комплекса с анионом $[B_{12}F_{12}]^-$ состава $[Cp_2Co]_2[B_{12}F_{12}]\cdot CH_3COCH_3$ (рис. 5.1.31б). В структуре $[Cp_2Co]_2[B_{12}F_{12}]$ анион демонстрирует пониженную симметрию (D_{2h}) вместо I_h-симметричного дианиона в результате искажения Яна-Теллера. Кроме того, наблюдается укорачивание связей B–F и незначительные изменения связей B–B.



(а) (б)

Рис. 5.1.31. Строение циклопентадиенильных комплексов кобальта $[Cp_2Co][B_{12}F_{12}]$ (а) и $[Cp_2Co]_2[B_{12}F_{12}]$ (б).

Описан комплекс никеля(II) с циклопентадиенильным лигандом и пропандиил-бис(дифенилфосфином) $[CpNi(Ph_2P(CH_2)_3PPh_2][B_{12}H_{12}]$ [79] (рис. 5.1.32). Кластерный анион бора в соединении играет роль противоиона.

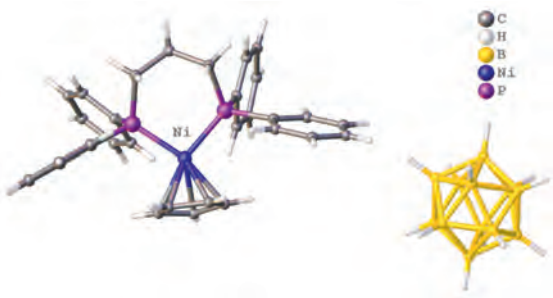


Рис. 5.1.32. Строение циклопентадиенильного комплекса никеля $[CpNi(Ph_2P(CH_2)_3PPh_2][B_{12}H_{12}]$

В литературе описаны комплексы кобальта и никеля с ***клозо*-гексаборатным анионом**. Комплексы **никеля(II)** с протонированным ***клозо*-гексаборатным анионом** описан в работе [80]. Методом РСА установлена структура комплексов $[Ni(en)_3][B_6H_7]_2$ и $[Ni(Phen)_3][B_6H_7]_2 \cdot (CH_3)_2CO$, полученных при взаимодействии солей кластерного аниона с солями никеля и органическими лигандами. В соединениях присутствует протонированная форма *клозо*-гексаборатного кластера.

Взаимодействием трифенилфосфиновых комплексов никеля(II) $[NiL_2X_2]$ ($L = Ph_3P$, X = Cl–I) с $[M_2B_{12}X_{12}]$ ($M = Cs^+$, Na^+) в ацетонитриле выделены комплексы $[Ni(CH_3CN)_6][B_{12}Cl_{12}]$ и $[Ni(CH_3CN)_6][B_{12}Br_{12}] \cdot CH_3CN$ с октаэдрической внутренней сферой и анионами $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ (X = Cl, Br) в качестве противоионов [81–83]. Использование кластерных анионов бора стабилизирует октаэдрический катион, который в их отсутствии выделяет ацетонитрил уже при комнатной температуре. Авторы синтезировали также комплексы никеля(II) состава $[NiL_3]X_2$ с L = Bipy и Phen, X = Cl, Br, I [83].

Комплексы меди(II)

Среди металлов-комплексообразователей медь(II) изучается особенно интенсивно. Этот легкодоступный и весьма распространённый металл в степени окисления +2 образует огромное число комплексных соединений различного состава и строения, включая моно-, би-, три-, тетраядерные комплексы и другие многоядерные соединения, в том числе полимерные, гетеровалентные и гетерометаллические соединения.

Достаточно большое число комплексов меди(II) с кластерными анионами бора и их производными во внешней сфере описано в литературе. Отметим, что в степени окисления +1 этот металл образует большое число разнообразных комплексов с внутрисферными кластерными анионами бора, но нет ни одного примера комплексного соединения меди(II) с внутрисферными бороводородными кластерами ввиду восстановительных свойств кластерных анионов бора. Для получения комплексов меди(II) катион металла должен быть экранирован от восстанавливающего действия кластерного аниона присутствующими в реакционном растворе органическими лигандами.

В литературе описано большое число **моноядерных комплексов меди(II)** с нейтральными лигандами L (L = Bipy, BPA, Phen) различного состава и строения. В образуемых соединениях атомы меди(II) имеют КЧ = 4, 5 и 6. Моноядерные комплексы с бидентатными лигандами L можно разделить на плоскоквадратные $[CuL_2]^{2+}$ (КЧ = 4), *трис*-хелатные $[CuL_3]^{2+}$ (КЧ = 6) и смешаннолигандные комплексы $[CuL_xL'_y]$. В последних комплексах в качестве лиганда L′ могут выступать не только бидентатные лиганды, но и галогенид-ионы, молекулы растворителя, производные халькогенов и другие N-донорные лиганды (КЧ = 4, 5, 6).

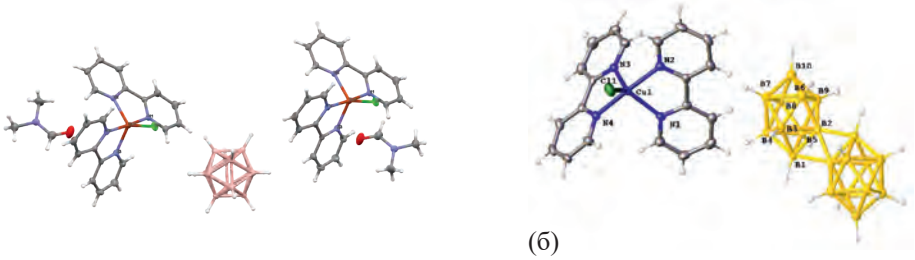
Для меди(II) характерно образование комплексных соединений с **КЧ = 5**. В этом случае координационный полиэдр атома меди представляет собой тригональную бипирамиду или тетрагональную пирамиду. Образование моноядерных комплексов с КЧ = 5 возможно в случае присутствия монодентатного лиганда L′ в составе соединения (например, атома Cl^-).

Катионные комплексы $[CuL_2Cl]^{2+}$ образуются при взаимодействии CuCl с двукратным избытком L на воздухе в ацетонитриле и выводятся из реакционных растворов с соответствующими кластерными анионами бора [84–87].

$$[An]^{2-} + CuCl + L \xrightarrow{CH_3CN} [CuL_2Cl]_2[An]$$

(An = $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$; L = Bipy, Phen)

Полученные данные указывают на менее выраженные восстановительные свойства анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ по сравнению с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В отличие от *клозо*-декаборатного аниона, который стабилизирует медь(I) в присутствии азагетероциклических лигандов на воздухе, указанные анионы не предотвращают окисление меди(I) до меди(II) на воздухе, так что реакция приводит к синтезу комплексов меди(II). Методом РСА установлено строение комплексных соединений $[CuL_2Cl][An]$ (L = Bipy, Phen) с кластерными анионами бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ состава $[Cu(Phen)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_2I_2$ [84], $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}]\cdot 2DMF$ [85], $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF$ [86], $[Cu(Phen)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}]\cdot DMSO\cdot 1.25H_2O$ [86], $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ [87]. Строение ряда соединений представлено на рис. 5.1.33. В полученных соединениях атом меди(II) находится в тригонально-бипирамидальном окружении. Для получения некоторых кристаллов использовали растворение полученных осадков в DMF или DMSO, поэтому кристаллы содержат молекулы соответствующего растворителя.



(а) (б)

Рис. 5.1.33. Строение $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF$ (а), $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ (показан один из двух катионов) (б)

Получение аналогичного комплекса меди(II) $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}H_{10}]\cdot 2C_2H_4Cl_2$ для *клозо*-декаборатного аниона наблюдалось при взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ и Bipy на воздухе в 1,2-дихлорэтане при нагревании [88]. При этом источником атомов хлора являлся растворитель.

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + Bipy \xrightarrow{C_2H_4Cl_2} [Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}H_{10}].$$

При **КЧ = 6** в случае образования *трис*-хелатных комплексов координационный полиэдр вокруг атома меди(II) представляет собой октаэдр (либо искажённый октаэдр, тетрагональную бипирамиду). Среди моноядерных комплексов меди(II) с кластерными анионами бора известны *трис*-хелатные комплексы $[Cu(Phen)_3][B_{12}H_{12}]\cdot 0.45CH_2I_2\cdot 1.55CH_3CN$ [85], $[Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2CH_3CN$, $[Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2Bipy$ [86], $[Cu(Bipy)_3][B_{20}H_{18}]\cdot 3CH_3CN$ [87]. Соединения образуются при взаимодействии $CuSO_4$ и трёхкратного избытка лиганда L (Bipy или Phen) в присутствии кластерного аниона.

$$CuSO_4 + 3L + [An] \xrightarrow{CH_3CN\ or\ DMF} [CuL_3][An]$$

(An = $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$; L = Bipy, Phen)

Соединения построены из катионов $[CuL_3]^{2+}$, кластерных анионов бора и молекул растворителя. Кластерный анион бора не влияет на строение катионной части и выступает исключительно в качестве противоиона, тем не менее ряд специфических взаимодействий Cl…H могут быть предположены на основании полученных структурных данных. В отличие от других представленных соединений меди(II) в соединении $[Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2CH_3CN$ присутствует по два кристаллографически неэквивалентных катиона $[Cu(Bipy)_3]^{2+}$ и аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и четыре молекулы ацетонитрила (рис. 5.1.34) [86]. Кластерный анион бора не влияет на строение катионной части и выступает в качестве противоиона.

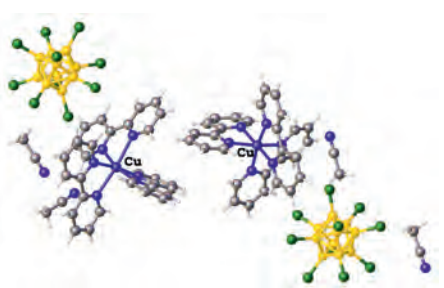


Рис. 5.1.34. Строение комплекса меди(II) $[Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2CH_3CN$.

Катионный комплекс $[Cu(Phen)_3]^{2+}$ входит в состав соединений меди(I)/меди(II) с кластерными анионами бора общей формулы $[Cu^I(Phen)_2]_2[Cu^{II}(Phen)_3][B_nH_n]_2$ (*n* = 10 [89], 12 [84]), которые образуются при взаимодействии соли меди(I) с Phen в ацетонитриле в присутствии кластерного аниона бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Методом РСА установлено, что соединения изоструктурны и состоят из комплексных катионов меди(II) состава $[Cu^{II}(Phen)_3]^{2+}$ (октаэдрическое окружение меди), меди(I) состава $[(Cu^I(Phen)_2]^+$ (тетраэдрическое окружение меди) и кластерного аниона бора

$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ соответственно (рис. 5.1.35). В комплексе с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ расстояния Cu^{II}–N 2.026(6)–2.330(6) Å и Cu^{I}–N 2.022(7)–2.056(7) Å; в комплексе с $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ Cu^{II}–N 2.034(2)–2.289(2) Å и Cu^{I}–N 2.014(3)–2.051(3) Å

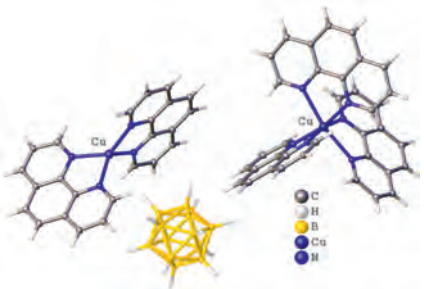
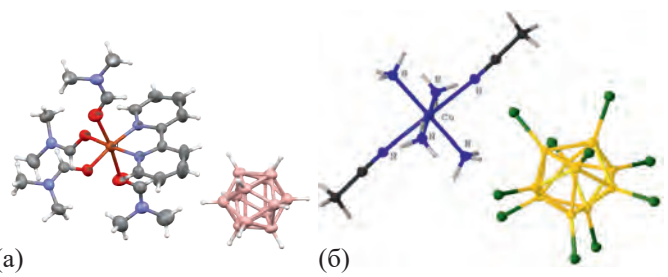


Рис. 5.1.35. Строение комплекса меди(I)/меди(II) $[Cu^{I}(Phen)_2]_2[Cu^{II}(Phen)_3][B_{12}H_{12}]_2$.

При снижении соотношения L : Cu до 2 : 1 или 1 : 1 образуются комплексы $[Cu(BPA)_2(DMF)_2][B_{12}H_{12}] \cdot DMF$ и $[Cu(Bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]$ (рис. 5.1.36а) [85], в которых внутренняя координационная сфера металла достраивается молекулами растворителя. Комплексы состоят из катионных комплексов меди(II) октаэдрической геометрии и соответствующих кластерных анионов бора.



(а) (б)

Рис. 5.1.36. Строение комплексов меди(II) (а) $[Cu(Bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]$ и (б) $[Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$.

Для меди характерно получение комплексных соединений, в которых происходит искажение координационного полиэдра (октаэдра) и его вытягивание вдоль аксиальной оси. Обычно это явление наблюдается, если лиганды, образующие плоскоквадратное окружение атома меди, и аксиальные лиганды имеют разную природу. Подобного рода комплексы получены для ряда соединений с кластерными анионами бора. Для аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ описано соединение $[Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$ (рис. 5.1.36б) [86], в котором медь находится в плоскоквадратном окружении, образованном молекулами аммиака, а молекулы ацетонитрила достраивают координационную сферу атома меди до 4 + 2. Комплекс получен при взаимодействии ацетата меди(II) и аммиака в системе H_2O/CH_3CN в присутствии соли $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$.

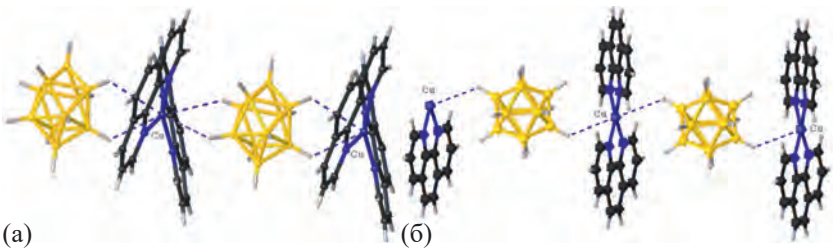
$$Cu(CH_3COO)_2 + NH_3 \cdot H_2O + (Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{CH_3CN/H_2O} [Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$$

Достраивание координационной сферы металла может происходить за счёт взаимодействий с BH-группами кластерных анионов бора. При этом моноядерные комплексы меди(II) в плоскоквадратном окружении за счёт вторичных взаимодействий между атомами меди(II) и BH-группами кластерных анионов бора образуют полимерные цепи. На рис. 5.1.37а представлено строение полимерного комплекса $\{[Cu(Phen)_2][B_{10}H_{10}]\}_n$ [89], полученного при взаимодействии $CuSO_4$ и избытка Phen в присутствии соли *клозо*-декаборатного аниона в системе DMF/H_2O.

$$CuSO_4 + 3\ Phen + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{DMF/H_2O} [Cu(Phen)_2][B_{10}H_{10}]$$

Установлено, что атомы Cu(II) находятся в плоскоквадратном окружении, образованном двумя молекулами Phen, а анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ достраивают координационную сферу атома меди(II) до **КЧ 4 + 2**. Каждый *клозо*-декаборатный анион координирует два атома меди(II), соединяя фрагменты $[Cu(Phen)_2]^{2+}$ в бесконечные цепи. Расстояния Cu…B и Cu…H составляют 3.545(17) и 2.85(19) Å соответственно.

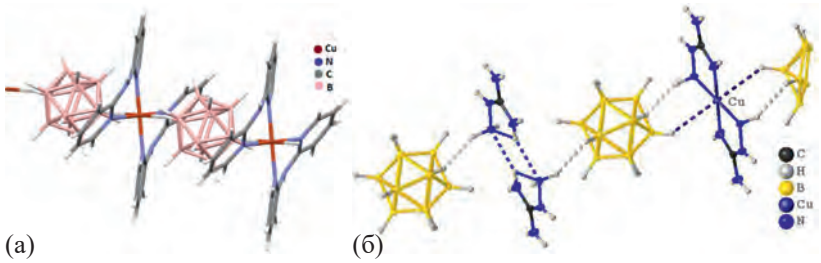
Аналогичный комплекс получен для *клозо*-додекаборатного аниона $\{[Cu(Phen)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ [85] (рис. 5.1.37б). Атом меди координирует четыре атома азота двух молекул Phen. Координационный полиэдр атома меди(II) дополнен двумя атомами водорода BH-групп аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, образуя слабые взаимодействия B(1)–H(1)...Cu (H...Cu 2.85 Å, B...Cu 3.765(7) Å, угол BHCu 131º), которые связывают катионы и анионы в полимерные цепи.



(а) (б)

Рис. 5.1.37. Строение полимерных комплексов меди $\{[Cu(Phen)_2][B_{10}H_{10}]\}_n$ (а) и $\{[Cu(Phen)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ (б).

Для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ получен аналогичный полимерный комплекс меди(II) с лигандом BPA состава $\{[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ [85], имеющий сходное строение. Катионная часть комплекса представляет собой катионный комплекс меди(II), в котором медь находится в незначительно искажённом плоскоквадратном окружении, образованном четырьмя атомами азота двух молекул BPA. Две BH-группы *клозо*-додекаборатных анионов (через атом H1a) достраивают координационную сферу атома меди до октаэдра, при этом образуются 1D полимерные цепи, которые связаны между собой сеткой вторичных связей (рис. 5.1.38).

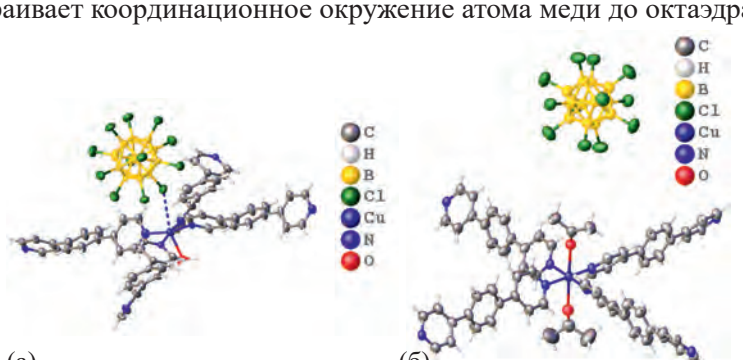


(а) (б)

Рис. 5.1.38. Структура комплекса $\{[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ (а) и $\{[Cu_{0.61}H_{0.78}(Agu)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ (б).

Отметим, что в полученных полимерных комплексах $\{[Cu(phen)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ и $\{[Cu(phen)_2][B_{10}H_{10}]\}_n$ (рис. 5.37) наблюдались удлиненные контакты Cu…H(B) 2.85 Å, тогда как в комплексе $\{[Cu(BPA)_2][B_{12}H_{12}]\}_n$ наблюдается укороченный контакт Cu–H 2.20(17) Å. Такая связь между атомом водорода борного кластера и атомом меди(II) обнаружена впервые, фактически, длина связи совпадает со связями (B)H–Cu (2.1–2.3 Å). Этот факт можно объяснить более низкой реакционной способностью *клозо*-додекаборатного аниона по сравнению с *клозо*-декаборатным, для которого подобные расстояния с атомом меди(II) невозможны ввиду протекания окислительно-восстановительной реакции, которая приводит к восстановлению меди(II) до меди(I). Аналогичные вторичные связи обнаружены в полимерном комплексе меди(II) с ***аминогуанидином*** (Agu) и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 5.1.38б).

Комплексы меди(II) с **додекахлор-*клозо*-додекаборатным анионом** $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ и ***1,4-фенилендипиридином*** $PhPy_2$ описаны в работе [91]. Описаны структуры полимерных комплексов меди $[Cu(PhPy_2)_2(H_2O)][B_{12}Cl_{12}]\cdot PhPy_2\cdot H_2O$, $[Cu(PhPy_2)_2(H_2O)_2][B_{12}Cl_{12}]$, $[Cu(PhPy_2)_2(CH_3COCH_3)_2][B_{12}Cl_{12}]$ (рис. 5.1.39), в которых связь между атомами металла осуществляется за счёт мостиковых пиридиновых лигандов, а кластерные анионы бора находятся во внешней сфере. Медь находится в искажённом октаэдрическом окружении, образованном атомами азота молекул органического лиганда и атомами кислорода молекул растворителей – метанола, ацетона, воды. В комплексе $[Cu(PhPy_2)_2(H_2O)][B_{12}Cl_{12}]\cdot PhPy_2\cdot H_2O$ BH-группа борного кластера достраивает координационное окружение атома меди до октаэдра.



(а) (б)

Рис. 5.1.39. Строение комплекса $[Cu(PhPy_2)_2(H_2O)][B_{12}Cl_{12}]\cdot PhPy_2\cdot H_2O$ (а) и $[Cu(PhPy_2)_2(CH_3COCH_3)_2][B_{12}Cl_{12}]$ (б).

Октаэдрическое окружение атома меди(II) обнаружено в комплексе меди с этилендиамином и **додекаиод-*клозо*-додекаборатным анионом** $[Cu(en)_2(CH_3CN)_2[B_{12}I_{12}]$ [60]. Расстояния Cu–N с атомами азота молекул этилендиамина составляют 2.008 Å, расстояния Cu–N с атомами азота молекул ацетонитрила равны 2.542 Å (рис. 5.1.40).

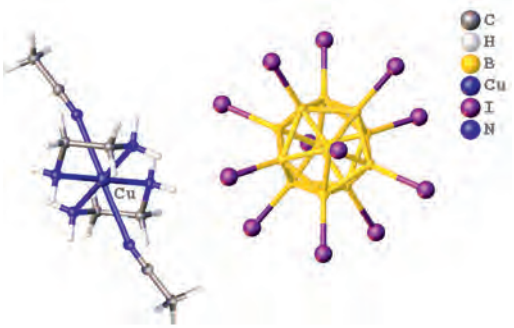


Рис. 5.1.40. Строение комплекса $[Cu(en)_2(CH_3CN)_2[B_{12}I_{12}]$.

Искаженное октаэдрическое окружение обнаружено авторами в **полимерных** комплексах меди(II) с производными пиридина: ***4,4'-диазендиилдипиридином*** [92], ***4,4'-(1,4-фенилен)дипиридином*** [93], ***4-пиридил-ацетиленом*** [94] общей формулы $\{[CuL_2][B_{12}H_{12}]\}_n$. В соединениях медь(II) находится в октаэдрическом окружении, образованным четырьмя атомами N органических лигандов и двумя атомами водорода BH-групп борного кластера.

Примеров комплексных соединений меди(II) в **плоскоквадратном окружении** с нейтральными органическими лигандами и кластерными анионами бора в качестве противоионов в базе данных CCDC сравнительно немного. Это обусловлено тенденцией атома меди(II) достраивать координационную сферу до более высоких значений КЧ = 5 или 6, которые рассмотрены выше. Реализация **КЧ = 4** происходит в случае стерических затруднений, не позволяющих атому меди(II) достроить координационную сферу до более высокого КЧ.

В литературе известно соединение меди(II)/меди(II) с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в качестве противоиона $[Cu(Phen)_2(CH_3CO_2)]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot [Cu\,(Phen)(CH_3CO_2)_2]$ [95]. Это соединение состоит из нейтрального комплекса меди(II) $[Cu(Phen)(CH_3CO_2)_2]$, в котором атом меди(II) находится в плоскоквадратном окружении, построенном молекулой Phen и ацетатными группами, и катионного комплекса меди(II) $[Cu(Phen)_2(CH_3CO_2)]^+$, в котором медь находится в тригонально-бипирамидальном окружении, образованном двумя молекулами Phen и ацетатной группой.

<u>Биядерные комплексы меди(II)</u> с нейтральными лигандами L и кластерными анионами бора в качестве противоионов представлены комплексами меди(II) с одной, двумя, тремя и четырьмя мостиковыми группами. При этом КЧ атома меди равно 5 или 6, координационный полиэдр вокруг атома меди представляет собой искажённую тетрагональную пирамиду или тригональную бипирамиду (КЧ = 5) либо октаэдр или тетрагональную бипирамиду (КЧ = 6).

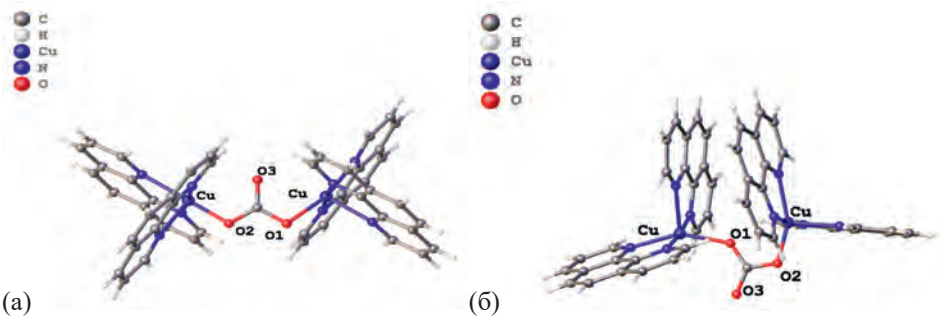
Для кластерных анионов бора синтезированы биядерные комплексы меди с **мостиковой CO_3-группой** $[Cu_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)]^{2+}$ и кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в качестве противоионов [89, 96–98]. В силу особенностей строения мостиковая CO_3-группа может по-разному координироваться к атомам меди, приводя к реализации изомеров с *анти,анти-* и *анти,син*-конфигурацией в катионном комплексе.

Для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ подобраны условия селективного синтеза комплексов с *анти, анти-* и *анти, син*-конфигурацией мостиковой CO_3-группы. Комплексы $[Cu_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF$ и $[Cu_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}] \cdot 2.5DMSO \cdot 2H_2O$ [96] получены в результате окисления меди(I) при взаимодействии комплекса меди(I) $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ и Phen на воздухе в смеси CH_3CN/DMF или CH_3CN/DMSO соответственно.

$$[Cu^{I}_2B_{10}H_{10}] + 4\,Phen \xrightarrow[2.\ DMSO]{1.\ CH_3CN} [Cu^{II}_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}]\cdot 2.5DMSO\cdot 2H_2O$$

$$[Cu^{I}_2B_{10}H_{10}] + 4\,Phen \xrightarrow[2.\ DMF]{1.\ CH_3CN} [Cu_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}]\cdot 4DMF$$

Источником CO_3-группы являлся CO_2 воздуха. Катионная часть комплексов содержит *анти, анти-* (для системы CH_3CN/DMF, рис. 5.1.41а) или *анти, син-* (для системы CH_3CN/DMSO, рис. 5.1.41б) изомеры соответственно.



(а) (б)

Рис. 5.1.41. Строение комплексного катиона $[(Phen)_2Cu(\mu\text{-}CO_3)Cu(Phen)_2]^{2+}$ в димерах $[Cu_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}] \cdot 4DMF$ (а) и $[Cu_2(Phen)_4(\mu\text{-}CO_3)]\,[B_{10}H_{10}] \cdot 2.5DMSO \cdot 2H_2O$ (б) с *анти, анти-* и *анти, син*-конфигурацией мостиковой CO_3-группы соответственно.

В структурах ион CO_3^{2-} служит мостиком между двумя комплексами $[Cu(Phen)_2]^{2+}$. Расстояния Cu…Cu в димерах с *анти, син*-конфигурацией (4.441 Å) существенно короче, чем в димерах с *анти, анти*-конфигурацией (5.288 Å), что приводит к существенному различию в свойствах [96].

Аналогичный комплекс с ***бипиридилом*** $[Cu_2(bipy)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ [98] получен при взаимодействии $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, CuCl и Bipy:

$$(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + CuCl + Bipy \xrightarrow{DMF} [Cu_2(bipy)_4(\mu\text{-}CO_3)][B_{10}H_{10}] + AgCl.$$

Катионный комплекс $[Cu_2(bipy)_4(\mu\text{-}CO_3)]^{2+}$ имеет *анти, анти*-конфигурацию мостикового карбонатного аниона с расстоянием Cu…Cu 5.2972(7) Å.

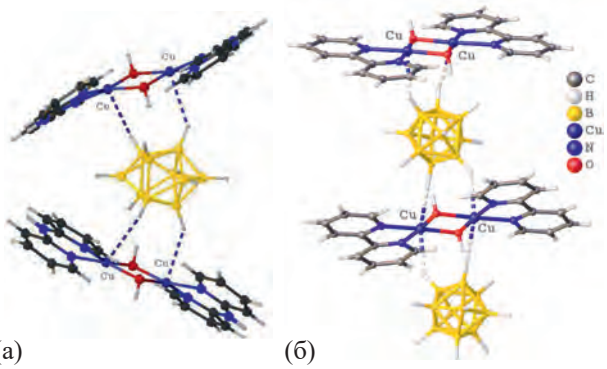
Для *клозо*-додекаборатного аниона получены аналогичные катионные комплексы меди(II) с *анти, анти*-конфигурацией мостиковой CO_3-группы

$[Cu_2(\mu\text{-}CO_3)(Bipy)_4][B_{12}H_{12}] \cdot CH_3CN$, $[Cu_2(\mu\text{-}CO_3)(Bipy)_4][B_{12}H_{12}] \cdot 2DMF \cdot H_2O$, $[Cu_2(\mu\text{-}CO_3)(Phen)_4][B_{12}H_{12}] \cdot DMF \cdot H_2O$ [97]. Комплексы содержат биядерные катионные комплексы $[(CuL_2)_2(\mu\text{-}CO_3)]^{2+}$ с мостиковыми CO_3-группами (L = Bipy и Phen), анионы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и молекулы растворителей. По данным РСА, окружение атомов Cu входят четыре атома N двух молекул L и атом кислорода мостикового карбонатного аниона. Полиэдры атомов меди представляют собой искажённые вытянутые квадратные пирамиды с атомом азота в апикальной вершине. Расстояния Cu(1)...Cu(2) в катионном комплексе с Phen (5.107 Å) существенно короче, чем в комплексах с Bipy (5.460 и 5.361 Å).

Среди **биядерных комплексов меди(II)** с кластерными анионами бора описаны комплексы **с двумя мостиковыми OH-группами**. Комплекс меди(II) с лигандом BPA состава $[Cu_2(BPA)_2(\mu\text{-}OH)_2[B_{10}H_{10}]]$ получен при взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с BPA на воздухе в ацетонитриле [99].

$$[Cu_2B_{10}H_{10}] + 2\ Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [Cu^{II}_2(Bipy)_2(OH)_2B_{10}H_{10}]$$

Комплекс построен из димерных катионных комплексов $[Cu(\mu\text{-}OH)BPA]_2^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 5.1.42а). Комплексный катион имеет уплощённое центросимметричное строение. Расстояние Cu(1)…Cu(1′) в димере составляет 2.9180(14) Å. Окружение атома Cu^{2+} в форме искажённого квадрата образуют два атома N молекулы BPA и атомы O двух групп OH^-. Атомы H(2) и H(4) аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют с атомами меди(II) контакты длиной 2.73 и 2.63 Å, достраивая координацию атома Cu^{2+} до 4 + 2. Взаимодействия Cu…H(B) объединяют катионы и анионы в цепочки. NH-группы молекул BPA вовлечены во взаимодействия с BH-группами кластерного аниона бора, которые формируют в структуре слои.



(а) (б)

Рис. 5.1.42. Фрагмент структуры комплекса $[Cu_2(BPA)_2(\mu\text{-}OH)_2[B_{10}H_{10}]]$ (а) и $[Cu_2(Bipy)_2(\mu\text{-}OH)_2[B_{10}H_{10}]]$ (б).

При проведении реакции комплексообразования в системе CH_3CN/ДМФА выделен аналогичный полимерный комплекс с Bipy $[Cu_2(Bipy)_2(OH)_2[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 5.1.42б) [88].

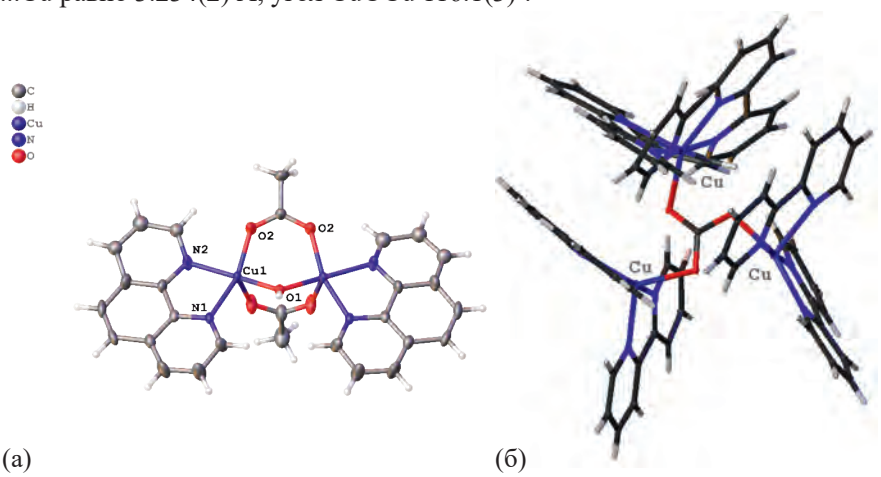
$$[Cu_2B_{10}H_{10}] + 2\ Bipy \xrightarrow{CH_3CN/DMF} [Cu^{II}_2(Bipy)_2(OH)_2B_{10}H_{10}]$$

Комплекс построен аналогично вышеописанному комплексу с BPA.

Примером **биядерного комплекса меди(II) с тремя мостиковыми группами** и нейтральными лигандами L является комплекс $[Cu_2(Phen)_2(\mu\text{-}CH_3CO_2)_2(\mu\text{-}OH)]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3DMSO \cdot 0.5H_2O$ [95], который получен из системы, содержащей ацетат меди(II), Phen и соль кластерного аниона бора $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Комплекс получен в ходе длительного кипячения реагентов в DMSO.

$$Co(CH_3COO)_2 + [B_{10}Cl_{10}]^{2-} + Phen \xrightarrow{DMSO} [Cu_2(Phen)_2(\mu\text{-}CH_3CO_2)_2(\mu\text{-}OH)]_2[B_{10}Cl_{10}]$$

Согласно данным РСА, кристалл соединения $[Cu_2(Phen)_2(\mu\text{-}CH_3CO_2)_2(\mu\text{-}OH)]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3DMSO \cdot 0.5H_2O$ состоит из катионных комплексов $[(Cu(Phen)(\mu\text{-}CH_3CO_2))_2(\mu\text{-}OH)]^+$, анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и молекул растворителей [95]. В полученном катионном комплексе $[(Cu(Phen)(\mu\text{-}CH_3CO_2))_2(\mu\text{-}OH)]^+$ координационный полиэдр каждого атома меди представляет собой квадратную пирамиду, образованную атомами кислорода OH- и CH_3COO-групп и атомами азота молекулы Phen с атомом O(2) в вершине пирамиды, тогда как атом Cu(1) сдвинут от основания пирамиды N_2O_2 на 0.242(3) Å (рис. 5.1.43а). Расстояние Cu–O с атомом кислорода гидроксогруппы составляет 1.903(3) Å, соответствующее расстояние для двух ацетатных групп составляет 1.961(4) и 2.166(4) Å. Расстояние Cu...Cu равно 3.234(2) Å, угол CuOCu 116.1(3)º.



(а) (б)

Рис. 5.1.43. Строение катионных комплексов меди(II) в составе соединения $[Cu_2(Phen)_2(\mu\text{-}CH_3CO_2)_2(\mu\text{-}OH)]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3DMSO \cdot 0.5H_2O$ (а) $[Cu_3(Bipy)_6(\mu_3\text{-}CO_3)][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 4.5DMF \cdot 2H_2O$ (б).

Единственный на сегодняшний день **трёхъядерный комплекс меди(II)**, содержащий кластерный анион бора в качестве противоиона, представляет собой соединение $[Cu_3(Bipy)_6(\mu_3\text{-}CO_3)][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 4.5DMF \cdot 2H_2O$, которое содержит мостиковую CO_3^{2-}-группу [98]. Соединение получено при взаимодействии $[Ag_2B_{12}H_{12}]$ с хлоридом меди CuCl и лигандом Bipy при проведении реакции на воздухе в DMF.

$$[Ag_2B_{12}H_{12}] + CuCl + Bipy \xrightarrow{DMF} [Cu_3(Bipy)_6(\mu_3\text{-}CO_3)][B_{12}H_{12}]_2$$

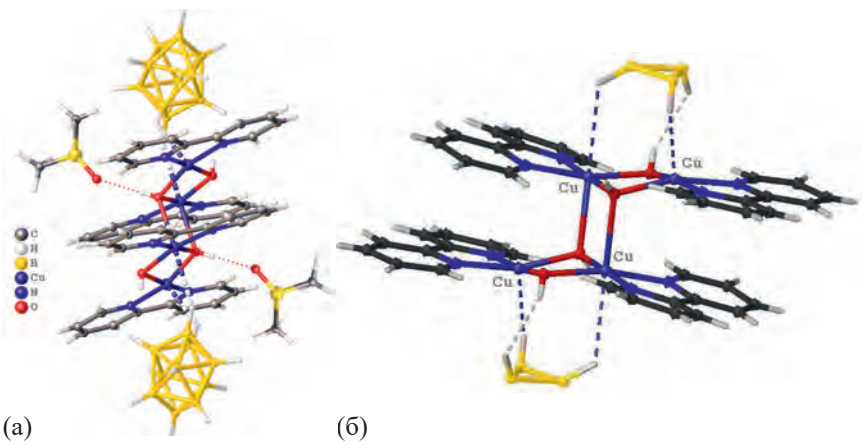
Соединение построено из трёхъядерного катионного комплекса $[Cu_3(Bipy)_6(\mu_3\text{-}CO_3)]^{4+}$, аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и сольватных молекул растворите-

лей (DMF и воды) (рис. 5.1.43б). Каждый атом О мостикового карбонатного аниона связан с одним атомом меди(II) за счёт μ_3-$\eta^1\eta^1\eta^1$-координации. Катион имеет *син-анти*-конфигурацию по отношению ко всем связям C–O. Расстояния Cu–Cu в трёхъядерном комплексе составляют 4.663, 4.666 и 4.888 Å. Пятикоординационное окружение атомов Cu(1), Cu(2) и Cu(3) состоит из четырёх атомов N молекул Bipy и атома O карбонатной группы. По форме искажённые полиэдры атомов Cu(1) и Cu(3) ближе к тетрагональным пирамидам соответственно с атомами N(4) и N(12) в апикальных вершинах. Полиэдр атома Cu(2) лучше всего аппроксимируется тригональной бипирамидой с атомами N(5) и N(8) в апикальных вершинах.

Среди соединений, содержащих кластерные анионы бора в качестве противоионов, есть всего пара примеров **тетраядерных комплексов меди(II)**, которые имеют двухпалубное строение Z-типа (открытый кубан). Синтез, строение и магнитные свойства комплекса с ***бипиридилом*** $[Cu_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2]$ описаны в работе [100]. Комплекс получен в ходе окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии комплекса меди(I) состава $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с Bipy в смеси CH_3CN/DMSO на воздухе.

$$[Cu^{I}_2B_{10}H_{10}] + 4\ Bipy \xrightarrow[2.\ DMSO]{1.\ CH_3CN} [(Cu_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2]$$

Соединение построено из тетраядерных комплексных катионов $[Cu_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4]^{4+}$, анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекул DMSO (рис. 5.1.44а). Катион имеет центросимметричное двухпалубное строение Z-типа (рис. 5.1.44б). Атомы меди(II) имеют уплощённое окружение из двух атомов азота и двух атомов кислорода. Координацию двух атомов меди(II) в составе одной палубы до 4 + 1 дополняет атом H(B) полиэдрического аниона или атом O гидроксогруппы, соответственно. Комплекс изучен методом ЭПР-спектроскопии [100], приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота.



(а) (б)

Рис. 5.1.44. Строение тетраядерного комплекса $[Cu_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2]$ (а); катионная часть $[Cu_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4]^{4+}$ (б).

Описан синтез и строение комплекса меди(I)/меди(II) $\{[Cu^{II}_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4][Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]\} \cdot 4CH_3CN$ [101, 102]. Это соединение получено по аналогичной реакции при взаимодействии комплекса меди(I) $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с Bipy при проведении реакции в ацетонитриле на воздухе.

$$[Cu^{I}_2B_{10}H_{10}] + 4\,Bipy \xrightarrow{CH_3CN,\ t} \{[(Cu^{II}_4(Bipy)_4(OH)_4][Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_2([\mu\text{-}B_{10}H_{10}]]\}$$

Анионная часть комплекса $[Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ представляет собой линейный олигомер, в котором оба атома меди(I) образуют по две трёхцентровые связи (CuHB) с центральным и концевым анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (Cu–B(H) 2.139–2.205(8), Cu–H(B) 1.69–2.01 Å) (рис. 5.1.45). Комплексный катион $[Cu^{II}_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4]^{4+}$ имеет двухпалубное строение. В окружение каждого иона Cu^{2+} входит бидентатная молекула Bipy и две или три мостиковые ОН-группы, которые формируют квадрат или тетрагональную пирамиду. Группы ВН концевых анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ олигомера $[Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ достраивают координацию атомов Cu(II) до квадратной пирамиды (4+1) или до квадратной бипирамиды (4+1+1). Взаимодействия Cu^{II}…B(H) объединяют катионы $[Cu^{II}_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4]^{4+}$ и анионы $[Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$ в цепочки. Концевые ВН-группы олигомера связывают металлоцентры, образуя мостики Cu^{II}…$[B_{10}H_{10}]^{2-}$–Cu^{I}.

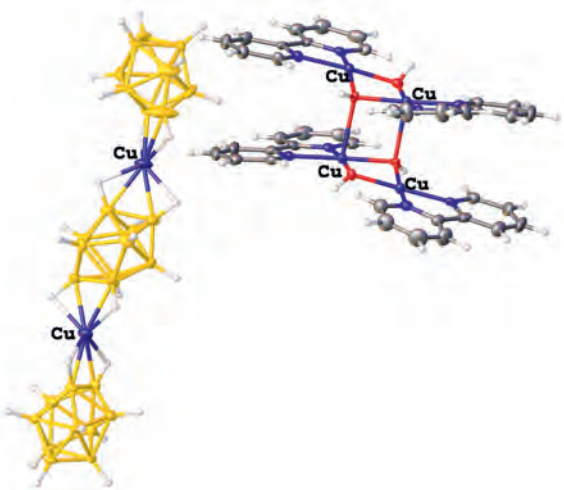


Рис. 5.1.45. Фрагмент структуры комплекса меди(I)/меди(II) $\{[Cu^{II}_4(Bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4][Cu^{I}_2[B_{10}H_{10}]_3]\}\cdot 4CH_3CN$.

Получение и строение аналогичного тетраядерного комплекса меди(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в качестве противоиона и молекулами ***фенантролина*** описано в [84]. Использование в качестве исходных реагентов комплекса $[AgCs[B_{12}H_{12}]]$, хлорида меди CuCl и Phen приводит к выделению в качестве основного продукта тетраядерного комплекса $[Cu_4(\mu\text{-}OH)_4(Phen)_4(DMF)_2][B_{12}H_{12}]_2$.

$$[AgCs[B_{12}H_{12}]] + CuCl + 2Phen \xrightarrow{DMF} [Cu_4(\mu\text{-}OH)_4(Phen)_4(DMF)_2][B_{12}H_{12}]_2$$

Соединение состоит из центросимметричных биядерных комплексных катионов $[(Cu(Phen))(OH)_2(Cu(Phen)DMF)]^{2+}$ и анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Каждая

палуба построена из фрагментов [Cu(Phen)] и [Cu(Phen)DMF], которые соединены двумя OH-мостиками (рис. 5.1.46). Расстояние Cu(1)...Cu(2) 2.9402(3) Å является самым коротким расстоянием Cu–Cu в ядре комплексного катиона. Расстояния Cu(1)...Cu(1)′ и Cu(1)...Cu(2)′ составляют 3.1609(3) и 3.6374(4) Å.

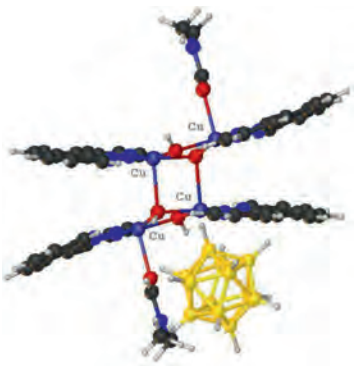


Рис. 5.1.46. Фрагмент структуры тетраядерного комплекса $[Cu_4(\mu\text{-}OH)_4(Phen)_4(DMF)_2][B_{12}H_{12}]$.

При взаимодействии CuCl с $[Ag_2B_{10}H_{10}]$ в присутствии BPA получено соединение $\{[Cu_2(BPA)_2(OH)_2DMF]_2[Ag(B_{10}H_{10})]_4 \cdot 10DMF\}_n$, которое содержит аналогичный тетраядерный комплекс с бипиридиламином [103].

$$CuCl + [Ag_2B_{10}H_{10}] + 2\ BPA \xrightarrow{DMF} \{[Cu_2(BPA)_2(OH)_2\ DMF]_2[Ag(B_{10}H_{10})]_4 \cdot 10DMF\}_n$$

Кристаллы соединения построены из центросимметричных комплексных катионов $[Cu_2(BPA)_2(OH)_2DMF]_2^{4+}$, анионных цепочек $[Ag(B_{10}H_{10})]^-_n$ и сольватных молекул DMF (рис. 5.1.47). Катион имеет двухпалубное строение Z-типа, «палубу» образуют два комплекса $Cu(BPA)^{2+}$, связанных между собой двумя OH^--мостиками. В анионной цепочке $[Ag(B_{10}H_{10})]^-_n$ атомы Ag(1) и Ag(2) координированы четырьмя группами BH, принадлежащими двум рёбрам апикальных поясов двух независимых полиэдрических анионов. Полиэдры атомов Ag имеют неправильную форму. Связи с апикальными атомами бора (2.380–2.418 Å) короче, чем с экваториальными (2.420–2.485 Å). Восемь сольватных молекул DMF окружают комплексный катион $[Cu_2(BPA)_2(OH)_2DMF]_2^{4+}$ и вместе с двумя координированными молекулами DMF формируют «оболочку», защищающую катион от взаимодействий с анионной цепочкой.

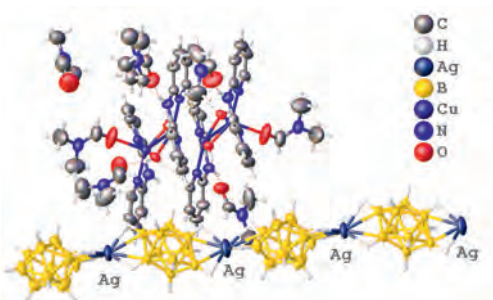


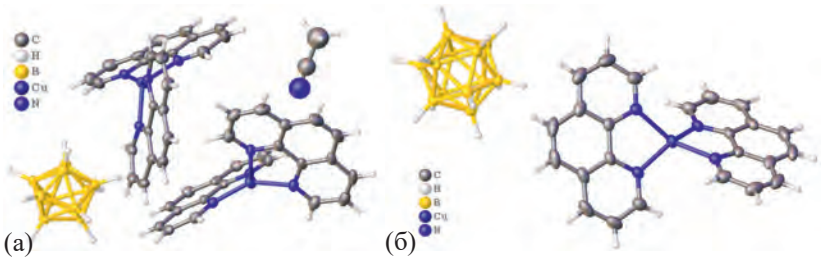
Рис. 5.1.47. Строение комплекса меди(II)/серебра(I) $\{[Cu_2(BPA)_2(OH)_2DMF]_2[Ag(B_{10}H_{10})]_4 \cdot 10DMF\}_n$.

Комплексы меди(I), серебра, золота

Комплексы меди(I) и серебра(I) с кластерными анионами бора и их производными в основном содержат внутрисферные борные кластеры. В литературе описан всего один комплекс **меди(I)** с внешнесферным положением *клозо*-декаборатного аниона $[(Cu(Phen)_2]_2[B_{10}H_{10}]\cdot CH_3CN$ [89], который образуется в качестве основного продукта при проведении реакции комплексообразования $[Cu_2B_{10}H_{10}]$ с Phen при нагревании.

$$[Cu_2B_{10}H_{10}] + 2Phen \xrightarrow{CH_3CN,\ T} [(Cu(Phen)_2]_2[B_{10}H_{10}]$$

По данным РСА (рис. 5.1.48), соединение содержит катионный комплекс $[Cu(Phen)_2]^+$, внешнесферный *клозо*-декаборатный анион и сольватированную молекулу ацетонитрила. Атом меди(I) находится в тетраэдрическом окружении, образованном двумя молекулами Phen. Расстояния Cu–N находятся в интервале 1.997(2)–2.082(2) Å. Полученный комплекс является первым примером комплекса меди(I) с внешнесферным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.



(а) (б)

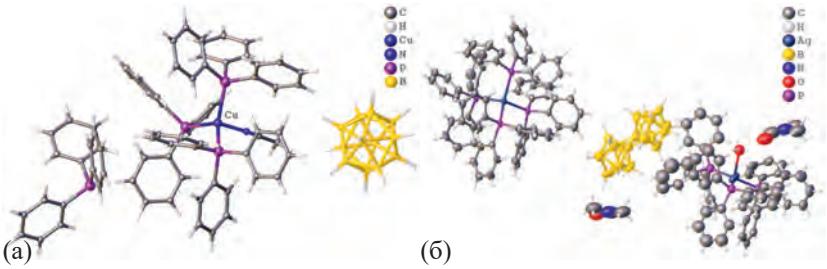
Рис. 5.1.48. Строение комплексов меди(I) $[(Cu(Phen)_2]_2[B_{10}H_{10}]\cdot CH_3CN$ (а), $[(Cu(Phen)_2]_2[B_{12}H_{12}]\cdot C_6H_6$ (б) (молекулы растворителя не показаны).

Аналогичное соединение позднее получено для *клозо*-додекаборатного аниона $[(Cu(Phen)_2]_2[B_{12}H_{12}]\cdot C_6H_6$ [84] в ходе реакции комплексообразования меди(I) в присутствии Phen и Ph_3P. По данным РСА (рис. 5.1.48б), соединение содержит катионный комплекс $[Cu(Phen)_2]^+$, внешнесферный *клозо*-декаборатный анион и сольватированную молекулу бензола.

$$Ph_4P[CuB_{12}H_{12}] + 2Phen + 2Ph_3P \xrightarrow{CH_3CN,\ CH_2I_2,\ C_6H_6} [(Cu(Phen)_2]_2[B_{12}H_{12}]$$

Вторым соединением, которое содержит медь(I) и внешнесферный *клозо*-декаборатный анион, является соединение меди(I)/меди(II) формулы $[Cu^{I}(Phen)_2]_2[Cu^{II}(Phen)_3][B_{10}H_{10}]_2$ [89], описанное выше. Аналогичное соединение получено для *клозо*-додекаборатного аниона [84].

Кроме того, в работе [104] получен комплекс **меди(I)** с *клозо*-додекаборатным анионом и трифенилфосфином. В полученном соединении $[Cu(Ph_3P)_3(CH_3CN)]_2[B_{12}H_{12}]\cdot Ph_3P$ сокристаллизуется комплекс $[Cu(Ph_3P)_3(CH_3CN)]^+$, *клозо*-додекаборатный анион и молекула трифенилфосфина (рис. 5.1.49а).



(а) (б)

Рис. 5.1.49. Строение комплексов (а) $[Cu(Ph_3P)_3(CH_3CN)]_2[B_{12}H_{12}]\cdot Ph_3P$ и (б) $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans\text{-}B_{20}H_{18}]]\cdot 2DMF$.

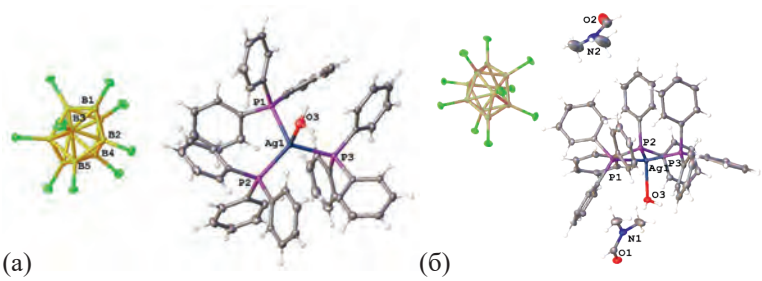
Проведение реакции комплексообразования **серебра(I)** с $(Et_3NH)_2[trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ в ДМФА в избытке Ph_3P привело к получению комплекса серебра $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ с внешнесферным кластерным анионом [87]:

$$2\,AgNO_3 + 8\,Ph_3P + [B_{20}H_{18}]^{2-} \xrightarrow{DMF} [Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$$

Согласно данным РСА, в соединении $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_3(H_2O)][trans\text{-}B_{20}H_{18}]\cdot 2DMF$ (рис. 5.1.49б) димерный кластерный анион $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ находится во внешней сфере. В качестве катиона выступают два катионных комплекса серебра: тетракис-трифенилфосфин-серебро(I) и аква-трис-трифенилфосфинсеребро(I). Расстояния Ag–P составляют около 2.5 Å. Получение данного комплекса подтверждает более низкую координирующую способность $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования по сравнению с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, для которого не было получено ни одного комплекса с внешнесферным кластером бора.

В реакциях комплексообразования серебра(I) с **декахлор-*клозо*-декаборатным анионом** получен ряд комплексов с внешнесферным положением перхлорированного кластера. Изучение реакции $[Ag(Ph_3P)_3NO_3]$ с $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ в системе вода/ДМФА привело к синтезу комплексного соединения серебра(I) $[Ag_2(Ph_3P)_3(H_2O)][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2DMF$ [105]. В этом соединении атом серебра координирует три молекулы трифенилфосфина, а молекула воды достраивает координационную сферу металла до КЧ = 4 (рис. 5.1.50а).

$$K_2[B_{10}Cl_{10}] + [Ag(Ph_3P)_3NO_3] \xrightarrow{DMF} [Ag_2(Ph_3P)_3(H_2O)][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2DMF$$



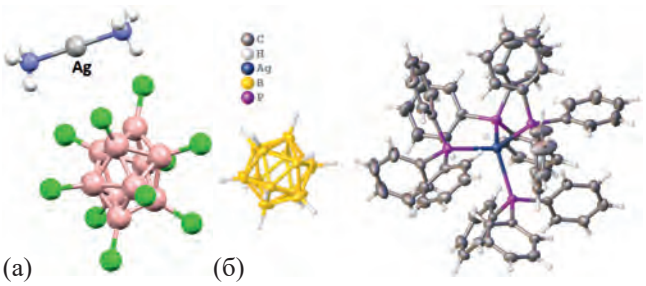
(а) (б)

Рис. 5.1.50. Строение $[Ag_2(Ph_3P)_3(H_2O)][B_{10}Cl_{10}]\cdot 4DMF$ (а) и $[Ag_2(Ph_3P)_2(DMF)_2][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2DMF$ (б).

В случае использования в качестве исходных реагентов нитрата серебра и Ph_3P с соотношением Ag : L = 1 : 2, получен комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_2(DMF)_2][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2DMF$ (рис. 50б), в котором соотношение реагентов Ag : L = 1 : 2 сохраняется, а внутренняя координационная сфера серебра достраивается до КЧ = 4 молекулами DMF [105].

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + AgNO_3 + Ph_3P \xrightarrow{DMF} [[Ag_2(Ph_3P)_2(DMF)_2][B_{10}Cl_{10}]\cdot 2DMF$$

При использовании в качестве дополнительного лиганда ***аммиака*** был получен комплекс серебра $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$ [106], в котором серебро координирует две молекулы аммиака, а хлорированный кластерный анион бора расположен во внешней сфере (рис. 5.1.51а).



(а) (б)

Рис. 5.1.51. Строение комплексов серебра(I) (а) $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$ и (б) $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}H_{12}]$

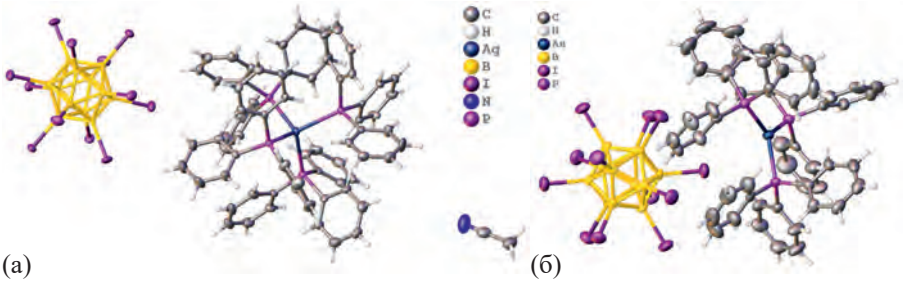
Для **додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона** катионные комплексы **серебра(I)** $[Ag(Ph_3P)_4]^+$ обнаружены в соединении $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}H_{12}]$ [104] и в составе кокристалла $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}H_{12}]\cdot Ph_3P$ [107], который был получен при проведении реакции комплексообразования серебра(I) с трифенилфосфином в избытке лиганда.

$$AgNO_3 + [B_{12}H_{12}]^{2-} + 6Ph_3P \xrightarrow{CH_3CN/C_6H_6} [Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}H_{12}]\cdot Ph_3P$$

Комплекс $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}H_{12}]$ построен из катионов $[Ag(Ph_3P)_4]^+$ и анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 5.1.51б), соединение $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}H_{12}]\cdot Ph_3P$ представляет собой кокристалл и построено из сокристаллизованных молекул Ph_3P, катионов $[Ag(Ph_3P)_4]^+$ и анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Получение данных соединений свидетельствует о более низкой координационной способности *клозо*-додекаборатного аниона по сравнению с *клозо*-декаборатным, для которого получение комплексов серебра(I) с внешнесферным положением борного кластера нехарактерно.

Помимо указанных комплексов меди(I) и серебра(I) с Ph_3P и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, авторы [104] синтезировали также ряд трифенилфосфиновых комплексов **серебра(I), меди(I) и золота(I)** с пергалогенированными производными *клозо*-додекаборатного аниона **$[B_{12}Hal_{12}]^{2-}$ (Hal = F, Cl, Br, I)**. Соединения получены электрохимически при взаимодействии кислот $(H_3O)[B_{12}Hal_{12}]$ с металлом M^0 в присутствии Ph_3P. Соединения меди(I) и серебра(I) построены из катионов $[M(Ph_3P)_4]^+$, $[M(Ph_3P)_3(CH_3CN)]^+$ или $[M(Ph_3P)_2(CH_3CN)_2]^+$ (M = Cu, Ag) и кластерных анионов бора $[B_{12}Hal_{12}]^{2-}$, комплексы золота содержат катионные комплексы $[Au(Ph_3P)_2]^+$ или $[Au(Ph_3P)_3]^+$ и кластерные анионы бора. Кластеры бора во всех соединениях находятся во внешней сфере. Строение

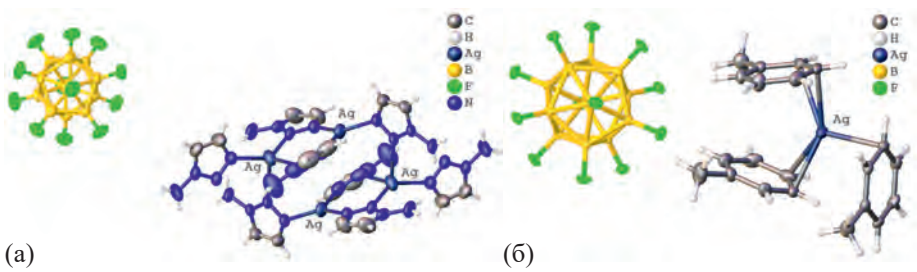
комплексов серебра(I) и золота(I) с трифенилфосфином и **додекаиод-*клозо*-додекаборатным анионом** $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}I_{12}]\cdot CH_3CN$ и $[Au(Ph_3P)_3][B_{12}I_{12}]$ [104] представлено на рис. 5.1.52. Соединения построены из катионных комплексов металлов $[Ag(Ph_3P)_4]^+$ или $[Au(Ph_3P)_3]^+$ и анионов $[B_{12}I_{12}]^{2-}$, в кристаллах комплекса серебра содержится молекула ацетонитрила.



(а) (б)

Рис. 5.1.52. Строение комплексов серебра(I) $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}I_{12}]\cdot CH_3CN$ (а) и золота(I) $[Au(Ph_3P)_3][B_{12}I_{12}]$ (б).

Авторы [108] получили соединение, которое состоит из тетраядерного комплекса серебра с молекулами ацетонитрила с **додекафтор-*клозо*-додекаборатным анионом** $[Ag_4(1\text{-}NH_2\text{-}1,2,3\text{-triazole})_8][B_{12}F_{12}]$. Соединение получено при взаимодействии соли (1-NH_2-1,2,3-triazolium)Cl с комплексом $[Ag(CH_3CN)_2]_2[B_{12}F_{12}]$. Строение соединения представлено на рис. 5.1.53а.



(а) (б)

Рис. 5.1.53. Строение комплексов серебра(I) $[Ag(Ph_3P)_4]_2[B_{12}I_{12}]\cdot CH_3CN$ (а) и золота(I) $[Au(Ph_3P)_3][B_{12}I_{12}]$ (б).

Комплекс серебра с толуолом $[Ag(PhCH_3)_3]_2[B_{12}F_{12}]$ (рис. 5.1.53б) синтезирован при растворении $[Ag_2B_{12}F_{12}]$, полученного при нагревании $[Ag_2(CH_3CN)_4][B_{12}F_{12}]$ под вакуумом, с толуолом [41]. В полученном соединении атом серебра координирует три молекулы толуола, а кластерный анион бора выступает в роли противоиона.

Биядерный комплекс серебра $[Ag_2L(PrCN)_6][B_{12}Br_{12}]\cdot PrCN$ с биденттатным лигандом L = бис(2,3,4,5-тетра(пропан-2-ил)циклопента-2,4-диен-1-ил)дифосфеном и молекулами изопропилнитрила получен в работе [109]. В качестве противоиона в соединении выступает **додекабром-*клозо*-додекаборатный анион**.

Изучение реакций комплексообразования кластерных анионов бора с комплексом **золота(I)** $[Au(Ph_3P)Cl]$ показало, что в присутствии избытка $[Au(Ph_3P)Cl]$ протекает окислительно-восстановительная реакция с участием атомов металла и борного кластера. При взаимодействии $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с

$[Au(Ph_3P)Cl]$ получено соединение $[Au_9(Ph_3P)_8][B_{24}H_{23}]$ [110] (рис. 5.1.54), при этом *клозо*-додекаборатный анион окисляется до димера $[B_{24}H_{23}]^{3-}$, а комплекс $[Au(Ph_3P)Cl]$ образует девятиядерный кластер золота $[Au_9(Ph_3P)_8]^{3+}$.

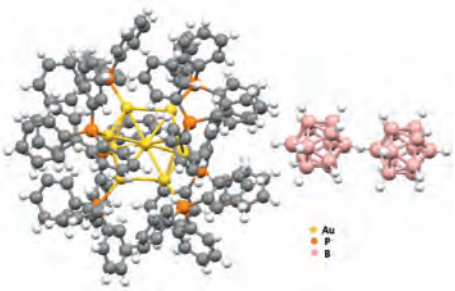
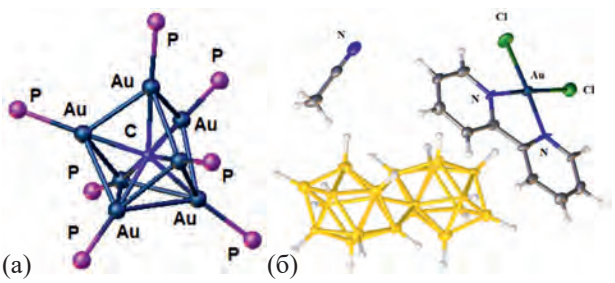


Рис. 5.1.54. Строение комплекса золота(I) $[Au_9(Ph_3P)_8][B_{24}H_{23}]$

При взаимодействии димерного кластера $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ с избытком комплекса $[Au(Ph_3P)Cl]$ в ДМФА из реакционного раствора выделено соединение $[Au_7(Ph_3P)_7C][B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl]\cdot DMF$ [111], строение кластера золота представлено на рис. 5.1.55а. Кластер представляет собой одношапочную тригональную антипризму и выделен впервые.

$$[B_{20}H_{18}]^{2-} + [Au(Ph_3P)Cl]\ (\text{изб}) \xrightarrow{DMF} [Au_7(Ph_3P)_7C][B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl]\cdot DMF$$

Образование кластеров золота в присутствии борных кластеров можно объяснить протекающими окислительно-восстановительными реакциями с участием *клозо*-бороводородных анионов.



(а) (б)

Рис. 5.1.55. Строение кластера $[Au_7(Ph_3P)_7C]^{2+}$ в комплексе $[Au_7(Ph_3P)_7C][trans\text{-}B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl]\cdot DMF$ (а), строение $[Au^{III}(Bipy)Cl_2]_2[B_{20}H_{18}]\cdot CH_3CN$ (б)

Проведение реакций комплексообразования золота(III) с димерным кластером $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ привело к образованию комплекса $[Au^{III}(Bipy)Cl_2]_2[B_{20}H_{18}]\cdot CH_3CN$ [111].

Соединение выделяется из реакционного раствора мгновенно после сливания растворов реагентов в ацетонитриле.

$$[Au^{III}(Bipy)Cl_2][BF_4] + [B_{20}H_{18}]^{2-} \xrightarrow{CH_3CN} [Au^{III}(Bipy)Cl_2]_2[B_{20}H_{18}]\cdot CH_3CN$$

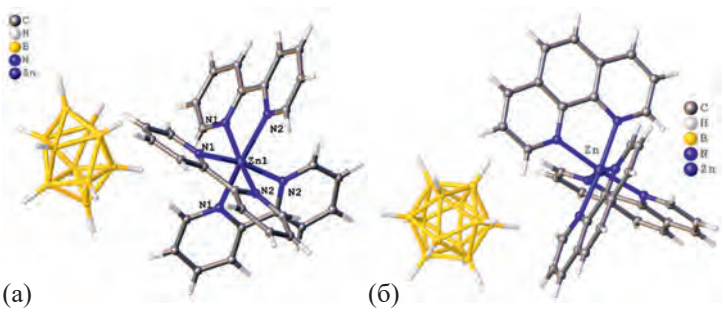
Строение соединения установлено методом РСА (рис. 5.1.55б). Соединение состоит из двух катионных комплексов золота(III) и димерного борного кластера.

Комплексы цинка и кадмия

Реакции комплексообразования цинка и кадмия достаточно долгое время оставались малоизученными. Тем не менее в последнее время активное их изучение привело к синтезу ряда интересных новых соединений.

В работе [112] описан твердофазный синтез *трис*-хелатных комплексов цинка(II) и кадмия(II) $[ML_3][B_{10}H_{10}]$ с органическими азотсодержащими лигандами ***Bipy, Phen, BPA***. В качестве прекурсоров использовали *N,N*-диметилформамидные комплексы $[M(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (M = Zn(II), Cd(II)). В результате механоактивации в течение часа наблюдали полное замещение молекул DMF на молекулы азагетероциклических лигандов L (L = Bipy, Phen, BPA), процесс сопровождался образованием жидкой фазы и изменением окраски реакционной смеси. Полноту протекания реакции и состав образующихся соединений оценивали на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Во всех полученных комплексах кластерный анион бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ выступает в роли противоиона.

Трис-хелатный комплекс с ***2,2'-бипиридилом*** $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ [112] также селективно образуется и в CH_3CN при взаимодействии декагидро-*клозо*-декабората триэтиламммония с нитратом цинка(II) и Bipy при соотношении Zn : Bipy, равным 1 : 3, независимо от соотношения исходных реагентов в CH_3CN при использовании в качестве прекурсора комплекса $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ [33, 34]. Монокристаллы комплекса $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ (рис. 5.1.56а) построены из комплексных катионов $[Zn(Bipy)_3]^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, которые расположены на поворотной оси третьего порядка. В окружение атома Zn(II) входят шесть атомов азота от трёх молекул бипиридила. Атомы H анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют межмолекулярные контакты с атомами водорода CH-групп молекул Bipy, которые лежат в диапазоне 2.05–2.48 Å.

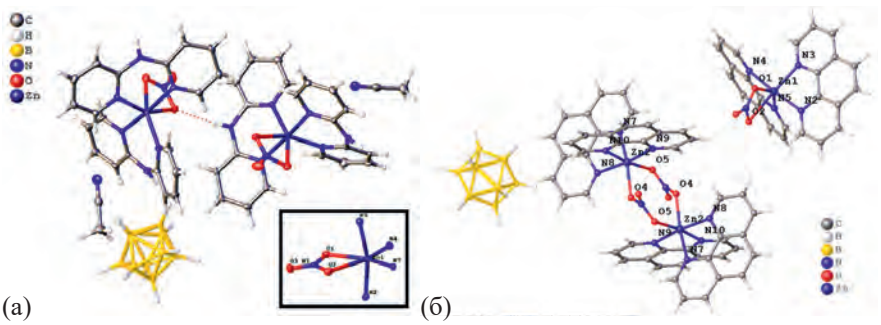


(а) (б)

Рис. 5.1.56. Структура трис-хелатных комплексов цинка $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ (а), $[Zn(Phen)_3][B_{12}H_{12}]\cdot 3CH_3CN$ (б) (молекулы растворителя не показаны)

Образование *трис*-хелатных комплексов с ***1,10-фенантролином*** $[M(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$ (M = Cd(II), Zn(II)) [112] обнаружено при взаимодействии декабората триэтиламммония с нитратом соответствующего металла и трёхкратным избытком Phen в DMF. Соединения идентифицированы по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа. Аналогичные комплексы цинка(II) и кадмия(II) $[ML_3][B_{12}H_{12}]$ (M = Zn, Cd; L = Bipy, Phen) были синтезированы для ***клозо*-додекаборатного аниона** [113]. Соединения выделены в виде сольватов $[Zn(Bipy)_3][B_{12}H_{12}]\cdot 4CH_3CN$ и $[Zn(Phen)_3][B_{12}H_{12}]\cdot 3CH_3CN$ (рис. 5.1.56б).

Проведение реакции комплексообразования цинка в присутствии ***BPA*** в CH_3CN при использовании в качестве исходных реагентов нитрат цинка и соль *клозо*-декаборатного аниона привело к выделению комплекса $[Zn(BPA)_2(NO_3)]_2[B_{10}H_{10}] \cdot 2CH_3CN$ [112]. В кристаллографически независимую часть элементарной ячейки входят один катион $[Zn(BPA)_2NO_3]^+$, половина аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекула ацетонитрила. Атом Zn(II) находится в сильно искажённом тригонально-бипирамидальном окружении (рис. 5.1.57а), если принять, что η^2-координированный нитрат-ион занимает одно координационное место. Апикальные позиции при этом заняты двумя атомами N от двух разных лигандов. Атомы H анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют межмолекулярные контакты с атомами H CH-групп и одной из NH-групп катиона $[Zn(BPA)_2NO_3]^+$, вторая аминогруппа образует слабую водородную связь с атомом кислорода соседнего катиона.



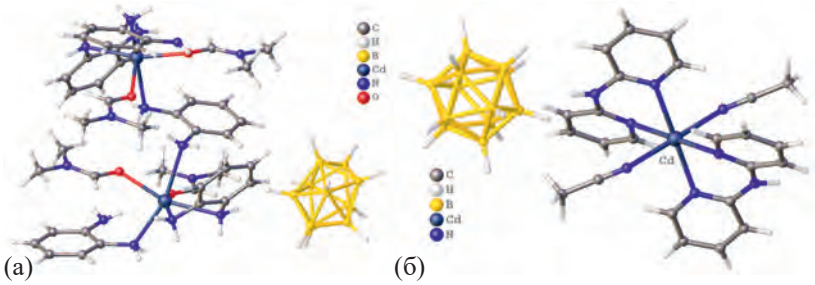
(а) (б)

Рис. 5.1.57. Структура комплексов цинка $[Zn(BPA)_2(NO_3)]_2[B_{10}H_{10}] \cdot 2CH_3CN$ (а) (вставка: координационное окружение Zn(II)), $[Zn(phen)_2(\eta^2\text{-}O_2NO)]_2[(phen)_2Zn(\mu\text{-}NO_3)_2Zn(phen)_2][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 1.5CH_3CN$ (б).

Реакция комплексообразования цинка в присутствии *клозо*-додекаборатного аниона при использовании нитрата цинка и соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ также привел а к образованию комплекса цинка, содержащего координированный нитрат-ион $[Zn(phen)_2(\eta^2\text{-}O_2NO)]_2[(phen)_2Zn(\mu\text{-}NO_3)_2Zn(phen)_2][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 1.5CH_3CN$ (рис. 5.1.57б)[113].

В работе [114] описывается биядерный комплекс **кадмия** $[Cd_2(o\text{-}1,2\text{-}(NH_2)_2C_6H_4)_5(DMF)_4][B_{10}H_{10}]_2$, который получен при взаимодействии раствора аквакомплекса Cd(II) в DMF с раствором лиганда ***орто-диаминобензол*** $(1,2\text{-}(NH_2)_2C_6H_4)$ в ацетонитриле при соотношении металл : анион : лиганд = 1 : 1 : 3. Методом РСА установлено, что монокристаллы данного соединения построены из димерных комплексных катионов $[Cd_2(1,2\text{-}(NH_2)_2C_6H_4)_5(DMF)_4]^{4+}$ (рис. 5.1.58а) и *клозо*-декаборатных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, находящихся во внешней сфере и участвующих в специфических взаимодействиях N–H…B, N–H…H–B с аминогруппами молекул DAB, а также в водородных связях N–H…O, N–H…N. Атом кадмия(II) находится в октаэдрическом окружении, сформированном четырьмя атомами азота трёх молекул DAB и двумя атомами кислорода молекул диметилформамида. В данном комплексе три независимые молекулы диаминобензола $Ph(NH_2)_2$ выполняют три различные функции: одна связана с атомом Cd(II) монодентатно атомом N(3), другая хелатирует его, образуя

пятичленный хелатный цикл N(1)C(1)C(2)N(2)Cd(1), а третья формирует две симметричные эквивалентные связи Cd(1)–N(7), образуя димер и выполняя роль мостика между двумя атомами кадмия(II).



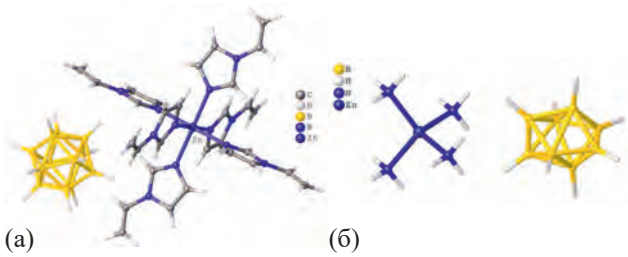
(а) (б)

Рис. 5.1.58. Строение комплексов кадмия((II) $[Cd_2(1,2\text{-}(NH_2)_2C_6H_4)_5(DMF)_4][B_{10}H_{10}]_2$ (а) и $[Cd(BPA)_2(CH_3CN)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_3CN$ (б) (молекулы растворителя не показаны).

При изучении реакции комплексообразования цинка с ***клозо*-додекаборатным анионом** в присутствии ***бипиридиламина*** в ацетонитриле был выделен комплекс $[Cd(BPA)_2(CH_3CN)_2][B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_3CN$ [113], строение которого установлено методом РСА (рис. 5.1.58). Координационное окружение атома кадмия образуют четыре атома азота двух молекул органического лиганда и два атома азота двух молекул ацетонитрила.

В рамках создания веществ, применяемых в качестве ракетного топлива и присадок, обладающих высокой плотностью и температурой разложения, в работе [115] описываются комплексы **цинка(II)** с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и производными имидазола. При добавлении 1-винилимидазола или 1-аллилимидазола к водному раствору додекагидро-*клозо*-додекабората натрия $Na_2[B_{12}H_{12}]$ с $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и последующего медленного упаривания из раствора CH_3CN при 2°C авторами выделены бесцветные кристаллы комплексов $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$ и $[Zn(C_6H_8N_2)_4][B_{12}H_{12}]$, соответственно. Кристаллографический анализ комплекса $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$ показал, что атом цинка(II) является симметрично шестикоординированным, углы N–Zn–N равны 90°. Расстояния Zn–N составляют 2.181(12)–2.181(12) Å. Додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион не координирован атомом металла и находится во внешней сфере комплексного соединения (рис. 5.1.59а).

Тетраэдрическая геометрия цинка(II) КЧ = 4 описана в работе [116], где обсуждается синтез и строение комплекса цинка с аммиаком и **нонагидро-*клозо*-нонаборатным анионом** $[Zn(NH_3)_4][B_8H_8]$ (рис. 5.1.59б). Расстояние Zn–N составляет 2.05(1) Å.



(а) (б)

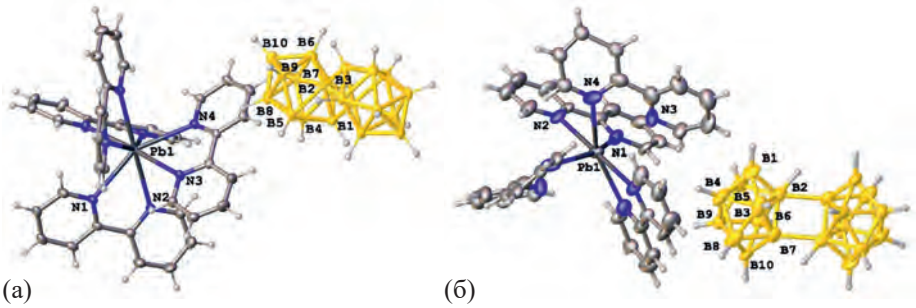
Рис. 5.1.59. Строение комплексов цинка (а) $[Zn(C_5H_6N_2)_6][B_{12}H_{12}]$ и (б) $[Zn(NH_3)_4][B_8H_8]$.

Комплексы германия, олова и свинца

Среди достаточно многочисленных комплексов свинца(II) с кластерными анионами бора внешнесферные комплексы получены только для **димерного аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$** [87], что указывает на его более низкую координационную активность по сравнению с другими кластерами бора. При проведении реакции комплексообразования свинца(II) с $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ и трёхкратным избытком Bipy в ДМФА получен комплекс $[Pb(Bipy)_4][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$. Соединение построено из катионов $[Pb(Bipy)_4]^{2+}$ и кластерных анионов бора.

$$Pb(NO_3)_2 + 3\ Bipy + (Et_3NH)_2[trans\text{-}B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF} [Pb(Bipy)_4][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$$

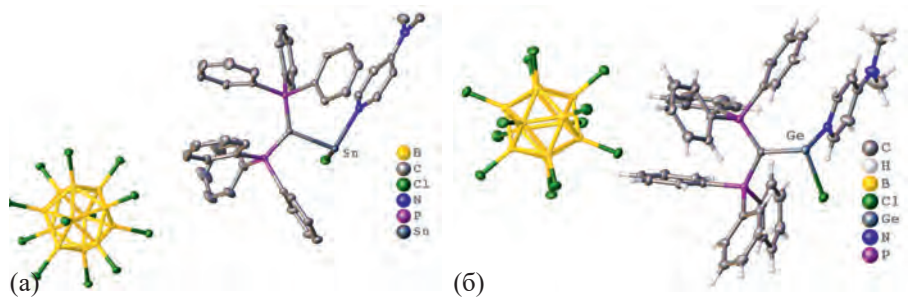
Обнаружено, что анион $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в комплексе $[Pb(Bipy)_4][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ подвергается твердотельной УФ-изомеризации. Облучение УФ-светом кристалла $[Pb(Bipy)_4][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ привело к получению комплекса с *изо*-формой димерного кластера $[Pb(Bipy)_4][iso\text{-}B_{20}H_{18}]$. Строение обоих изомеров представлено на рис. 5.1.60.



(а) (б)

Рис. 5.1.60. Строение $[Pb(Bipy)_4][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ (а) и $[Pb(Bipy)_4][iso\text{-}B_{20}H_{18}]$, полученного после УФ облучения (б).

Для **додекахлор-*клозо*-додекаборатного аниона** синтезированы соединения, содержащие катионные комплексы олова(II) и германия(II) с ***трифенилфосфиновыми лигандами и N,N-пиридиндиметилпиридин-4-амином***, кластерный анион бора является противоионом (рис. 5.1.61) [117].



(а) (б)

Рис. 5.1.61. Строение комплексов олова(II) $[Me_2NPySnCl(Ph_3PC{=}PPh_3)]_2[B_{12}Cl_{12}]\cdot CH_2Cl_2$ (а) и германия(II) $[Me_2NPyGeCl(Ph_3PC{=}PPh_3)]_2[B_{12}Cl_{12}]\cdot 2CH_2Cl_2$ (б) (молекулы растворителя не показаны).

Комплексы рутения, родия, палладия, платины

Комплексные соединения данных металлов в основном содержат кластерные анионы бора, координированные металлом через BH-группы борного кластера или через группы заместителей в случае замещённых производных *клозо*-бороводородных анионов. Тем не менее получен ряд комплексов с внешнесферными кластерными анионами.

Авторами [118] описан комплекс **рутения(II)** с карбонильным лигандом CO, лигандом L = 2-(дифенилфосфино)фенил)(метантиоилсульфанил)силил и трифенилфосфином $[Ru(CO)LPh_3P]_2[B_{12}Cl_{12}]$ (рис. 5.1.62).

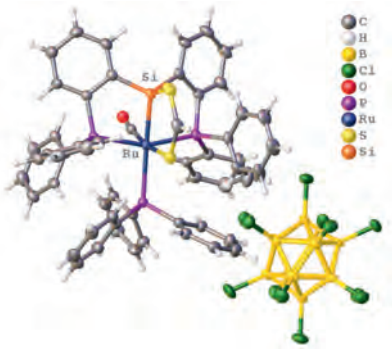
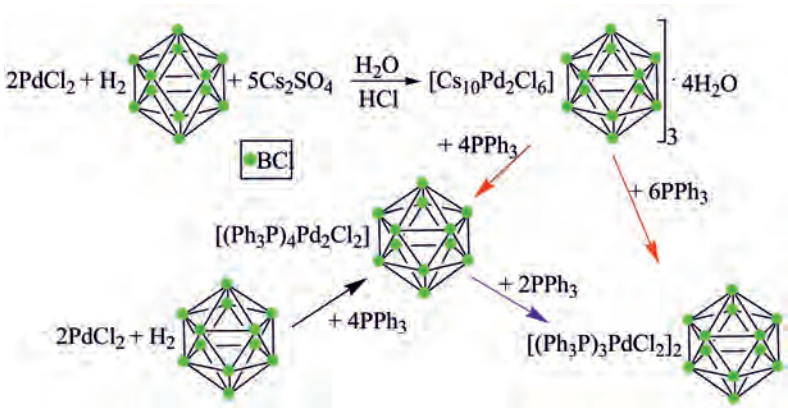


Рис. 5.1.62. Строение комплекса рутения $[Ru(CO)LPh_3P]_2[B_{12}Cl_{12}]$.

Комплексы платины и палладия описаны в работах [119–134]. Взаимодействием кислот $(H_3O)_2[B_nCl_n]$ (n = 10, 12) с $PdCl_2$ в водном растворе в присутствии Ph_3P получены комплексы $[(Ph_3P)_4Pd_2Cl_2][B_nX_n]$ и $[(Ph_3P)PdCl]_2[B_nX_n]$, где X = Cl^-, Br^-; n = 10, 12) в зависимости от соотношения Pd : Ph_3P [119]. Замена дихлорида палладия на дибромид не привела к получению аналогичных бромидных комплексов, а был выделен комплекс $[(Ph_3P)_2PdBr_2]$. Комплексы $[(Ph_3P)_4Pd_2Cl_2][B_nX_n]$ содержат катионный комплекс $[L_2Pd\text{-}(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}PdL_2]^{2+}$ (L = Ph_3P), а комплексы $[(Ph_3P)PdCl_2[B_nX_n]$ содержат катионный комплекс $[L_3PdCl]^+$. Последовательность реакций представлена на схеме. Комплексный катион $[(Ph_3P)_4Pd_2Cl_2]^{2+}$ синтезирован [126] с противоионом BF_4^-.



Взаимодействием $K_2[PtCl_4]$ с Ph_3P в присутствии кислот и солей полиэдрических анионов $[B_nX_n]^{2-}$ (n = 10, 12; X = Cl, Br) при любых соотношениях Pd : L и независимо от формы введения аниона $[B_nX_n]^{2-}$ образуются комплексы $[L_3PtCl]_2[B_nX_n]$ [120].

Комплексы **платины** с *мета*-нитробензоилгидразином, содержащие два различных донорных атома: атом кислорода и атом азота, описаны в [129]. В качестве противоионов комплексы содержат анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В зависимости от условий лиганды могут выступать не только как бидентатные лиганды, но могут являться и монодентатными, координирующимися либо только через атом кислорода, либо через атом азота.

Авторы [130] описывают структуру соединения с катионным хлоро-борильным комплексом **платины(I)** и **декахлор-*клозо*-декаборатным анионом** [*trans*-[Pt{B(Br)(NMe_2)}(NCMe)-(PCy_3)$_2$]$_2$[$B_{12}Cl_{12}$] (рис. 5.1.63а). В работе [131] получено соединение платины(II) с **декафтор-*клозо*-додекаборатным анионом** [(dfmpe)$_2$$Pt_2F_2$][$B_{12}F_{12}$]·HF [dfmpe = $(CF_3)_2PC_2H_4P(CF_3)_2$], которое состоит из биядерного катионного комплекса платины с мостиковыми атомами хлора и 1,2-бис(трифторметилфосфино)этаном $[(dfmpe)_2Pt_2F_2]^{2+}$, молекул HF и анионов $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ (рис. 5.1.36б).

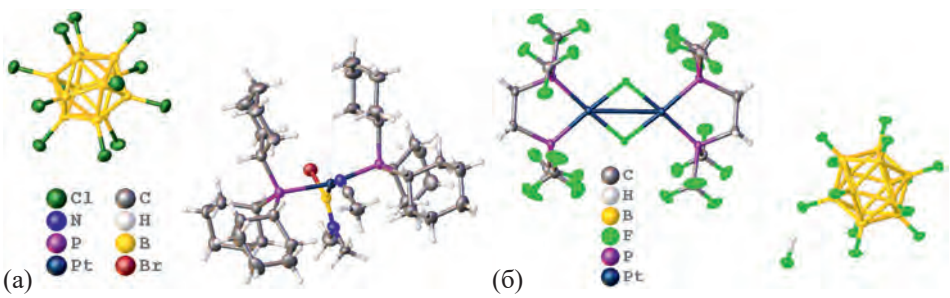


Рис. 5.1.63. Строение комплексов платины [*trans*-[Pt{B(Br)(NMe_2)}(NCMe)-(PCy_3)$_2$]$_2$[$B_{12}Cl_{12}$] (а) и [(dfmpe)$_2$$Pt_2F_2$][$B_{12}F_{12}$]·HF [dfmpe = $(CF_3)_2PC_2H_4P(CF_3)_2$] (б).

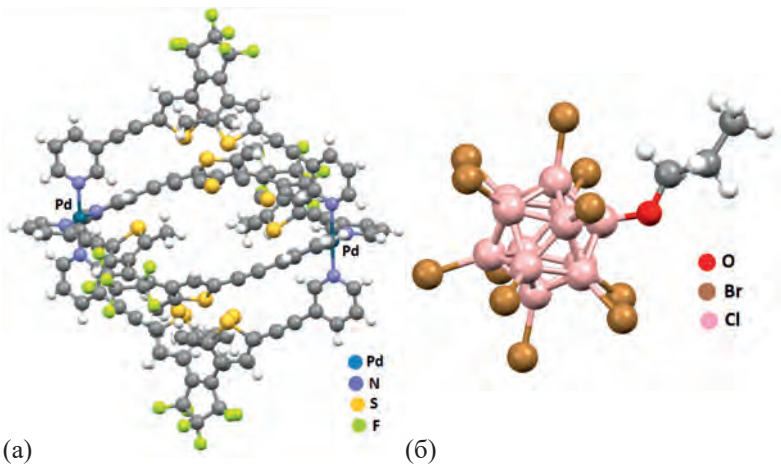
В работе [124] синтезированы π-аллильные комплексы **палладия** с полиэдрическими анионами $[B_nBr_n]^{2-}$ (n = 10, 12) состава $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]_2[B_{10}Br_{10}]\cdot C_6H_6$ и $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Pd(C_6H_5CN)_2]_2[B_{10}Br_{10}]$.

$$[Ag_2[B_{10}Br_{10}]] + [(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdCl_2] \xrightarrow[R = CH_3,\ C_6H_5]{RCN} [(\eta^3\text{-}C_3H_5)Pd(RCN)_2]_2[B_{10}Br_{10}]$$

Комплекс R = CH_3 кристаллизуется из системы $CH_3CN/CH_2Cl_2/C_6H_6$; при R = C_6H_5, ацетонитрил заменяется бензонитрилом. Анион $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ в этих условиях не реагирует, а повышение температуры ведёт к восстановлению металла. Структура кристалла образована комплексными катионами $[(\eta^3\text{-}C_2H_5)Pd(CH_3CN)_2]^+$, анионами $[B_{10}Br_{10}]^{2-}$ и молекулами C_6H_6 в отношении 2:1:1, расположенными в пределах Ван-дер-Ваальсовых расстояний.

В работе [132] авторы изучали палладиевые комплексы $[Pd_2L_4]$ на основе фотохромных дитиенилэтеновых лигандов L (L = 3,3,4,4,5,5-гексафторциклопент-1-ен-1,2-диил)бис[(5-метилтиен-4,2-диил)этин-2,1-диил-

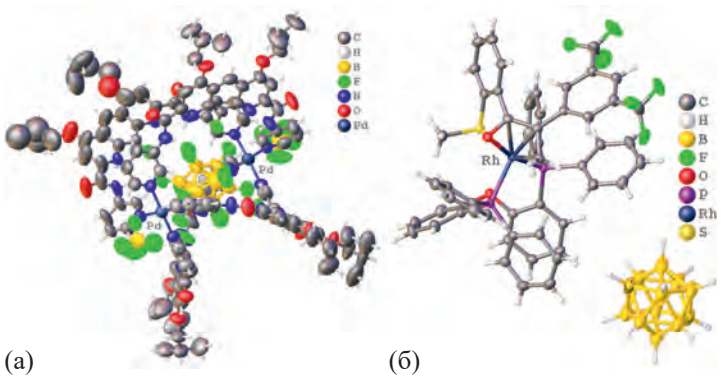
пиридин-5,3-диил]}бис[N-(гексилокси) метанимина и 4,4,5,5,6,6-гексафтор-9a,9b-диметил-5,6,9a,9b-тетрагидро-4H-индено[5,4-b:6,7-b']бистиен-2,8-диил)бис(этин-2,1-диил)]дипиридин)-бис(μ-3,3'-{(3,3,4,4,5,5-гексафторциклопент-1-ен-1,2-диил) бис[(5-метилтиен-4,2-диил)этин-2,1-диил]} дипиридина) и изучали поведение катионных комплексов в присутствии молекул-«гостей». В качестве «гостя» использовали кластерные анионы бора. Установлено, что анионы $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ и $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ не улавливаются палладиевым катионным комплексом, а пропилокси-производное пербромированного кластера $[B_{12}Br_{11}(^nPrO)]^{2-}$ образует катионно-анионное соединение с комплексом палладия, но не вступает во взаимодействие «хозяин-гость». Строение соответствующего комплекса показано на рис. 5.1.64



(а) (б)

Рис. 5.1.64. Строение катиона (а) и аниона (б) в комплексе $[Pd_2L_4][B_{12}Br_{11}(^nPrO)]_2$.

Авторам [133] удалось реализовать идею инкапсулирования борного кластера в катионный комплекс палладия и получить комплекс «хозяин-гость» для аниона $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ при использовании в качестве лиганда L 10-фтор-4,6-бис(2-метилпропокси)-N^2,N^8-ди(пиридин-3-ил)пиридо[3,2-g] хинолин-2,8-дикарбоксамида (рис. 5.1.65а).



(а) (б)

Рис. 5.1.65. Строение (а) комплекса палладия(II) $[Pd_2L_4]@[B_{12}F_{12}][BF_4]_2$ и (б) комплекса родия(II) $[RhL^1L^2][B_{12}H_{12}]$.

Ряд катионных комплексов палладия и платины $[ML_2][B_nX_n]$ (M = Pd(II), Pt(II); L = Bipy, Phen; *n* = 10, 12) синтезированы в работе [128]. Комплексы отличаются высокой кинетической и термической стабильностью по сравнению с $[PdLCl_2]$ [127] и $[PdL_2]ClO_4$ [128].

Синтезирован комплекс родия(II) с лигандами L^1 = оксиди-2,1-фениленбис(дифенилфосфином) и L^2 = 2-(3,5-бис(трифторметил)фенил)-1-(2-(метилсульфанил)фенил)проп-2-ен-1-оном) $[RhL^1L^2][B_{12}H_{12}]$ [130] (рис. 5.1.65б). Кластерный анион бора находится во внешней сфере. Комплексы не окисляются до M(IV) хлором и H_2O_2. В работах [120–125] представлен синтез комплексов Ni(II) с *клозо*-боратными анионами на основе реакции:

$[NiL_2X_2] + M_2[B_{12}X_{12}] + nCH_3CN \rightarrow [Ni(CH_3CN)_6]B_{12}X_{12} \cdot mCH_3CN + 2L$

L = $(C_6H_5)_3P$; M = Na, K, Cs; X = X - I, SCN; X = Cl, Br

M = 0 для $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ и 1 для $B_{12}Br_{12}^{2-}$

Лиганд – ацетонитрил образует вокруг никеля октаэдрическую внутреннюю сферу и присоединен к никелю через атом азота. Анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ не вступает в реакции с $[NiL_2X_2]$.

Катионные комплексы никеля с внешнесферными полиэдрическими анионами бора с общими формулами $[NiL_3]B_nX_n$ синтезированы по уравнению [125]:

$$NiX^I_2 + M_2B_nX_n + 3L \xrightarrow{H_2O} [NiL_3]B_nX_n + 2MX^I$$

M = Na, K, Cs; n = 10, 12; X = H, Cl, Br; X^I = Cl, Br; L = Phen, Bipy

Комплексы обладают сходными свойствами и растворимостью, хорошо растворимы в нитрометане и нитробензоле, нерастворимы в воде, устойчивы в растворах кислот и щелочей, не окисляются хлором и H_2O_2, не восстанавливаются гидразином. Они являются аналогами комплексов $[NiL_3]X_2$ (X=Cl–I); устойчивы до 500^0C.

Комплексы урана

В работах [9, 20, 21, 135] описан синтез комплексных солей четырёхвалентного **урана** и уранила с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 10, 12) с ***карбамидом***. В работе [135] описан синтез и строение комплекса урана(II) $U[B_{12}H_{12}]_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$, в котором *клозо*-додекаборатные анионы являются внешнесферными, однако в комплексе с анионом $[B_{12}H_{12}]^2$ существует два типа молекул карбамида, внутри- и внешнесферные. Аналогично построены комплексы $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 8CO(NH_2)_2$, $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 7CO(NH_2)_2$, $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 6CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 6CO(NH_2)_2$, описанные в работах [9, 20, 21].

Согласно данным РСА для комплекса $UO_2[B_{10}H_{10}] \cdot 7CO(NH_2)_2$, строению комплексного катиона отвечает пентагональная бипирамида $[UO_2(CO(NH_2)_2)_5]$ [21]. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не вступает в непосредственное взаимодействие с комплексным катионом, поскольку длины связей B–B в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ соизмеримы с соответствующими расстояниями в его солях ионного типа. Ионный характер связи катиона с кластерным анионом бора констатируется авторами и для комплексов $UO_2[B_{12}H_{12}] \cdot nCO(NH_2)_2$ (*n* = 3, 5–8).

Влияние внешнесферного *клозо*-додекаборатного аниона на формирование внутренней координационной сферы уранила было рассмотрено в работах [136, 137]. Авторами были синтезированы и охарактеризованы комплексы уранила с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и ***производными мочевины*** $UO_2[B_{12}H_{12}]\cdot 5[CON_2H_3CH_3]_5$, $\{UO_2[CO(NHCH)_2]_5\}[B_{12}H_{12}]$, $\{UO_2[CO(N(CH_3)_2)_2]_4\}[B_{12}H_{12}]$. Отмечен довольно редкий случай формирования внутренней координационной сферы уранила четырьмя и пятью кислородсодержащими лигандами.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 5.1

1. а) *Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А.,* Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М. Наука, 2009.

б) *Kuznetsov N.T., Solntsev K.A.* Cluster Compounds of Boron in Coordination Chemistry. In Electron Structure and High-Temperature Chemistry of Coordination Compounds (Yu. Buslaev Ed.) pp. 107-151, Nova Sci. Publ. Inc. N.Y. 1996

в) *Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А.* // Коорд. химия. 1991. Т. 17. С. 1157.

г) *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I. B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T.//* Crystals.2016.V.6.P.60.

д) *Hansen, B. and Paskevicius, M. and Li, H. and Akiba, E. and Jensen,* T. 2016. Metal boranes: Progress and applications. Coordination Chemistry Reviews. 323: pp. 60-70

2. *R.D. Shannon,* Acta Cryst. (1976). A32, 751-767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

3. *V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer and R. Uzuna,* Dalton trans. (2009) 15,2687. https://doi.org/10.1039/B821030F

4. *L.O. Müller,* weakly Coordinating Anions and Lewis Superacidity, Univ. of Freiburg,2008

5. *S.H. Strauss,* Chem. Rev., 93, 927–942 (1993).

6. *Агафонов А.В., Винницкий Д.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Микоян З.Н.,Рюриков В.Ф.* Физико-химические свойства солей с анионом B6H62–. // Ж. неорган.химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 355-356.

7. *Винницкий Д.М., Кузнецов И.Ю., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.* Кристаллическая структура K2B6H6 и Cs2B6H6 // Ж. неорган. химии, 1987. Т.32. № 12. С. 3268-3272.

8. *Климчук Г.С, Мустяца В.Н.* Термические свойства декагидро-клозо-декаборатов щелочных металлов. // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания по химии гидридов. Душанбе. 1987. С. 44.

9. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Гоева Л.В.* Соединения уранила с анионами BnXn2- (n = 10, 12; X = H, Cl). // Коорд. химия. 1981. Т. 7. № 2. С.232-235.

10. *Lucas W. Zimmermann and Thomas Schleid,* Z. Kristallogr.2013,228, 558–564 / DOI10.1524/zkri.2013.1634

11. *Mathias Jørgensen, Wei Zhou, Hui Wu, Terrence J. Udovic, Mark Paskevicius, Radovan Černý, and Torben R. Jensen.* Polymorphism of Calcium Decahydrido-closodecaborate and Characterization of Its Hydrates // Inorg. Chem. 2021, https://doi.org/10.1021/ acs.inorgchem.1c00594

12. *Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Климчук Г.С.* Клозо-додекабораты щелочноземельных металлов. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1978. Т. 14. № 11.С. 2013-2020.

13. *Успенская С.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.* Рентгеноструктурное исследование додекагидро-клозо-додекаборатов щелочных металлов. // Журн. структ. химии. 1975. Т. 16. № 3. С 482-484.

14. *Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И.* Физико-химические свойства и особенности структуры тетрагидратов клозо-додекаборатов натрия. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 4. С 853-856.

15. *Кузнецов Н.Т., Климчук Г.С.* Додекагидро-клозо-додекабораты щелочных металлов. // Ж. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 5. С. 1218-1223.

16. *Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Пономарев В.И.* Кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства CaB12H12•8H2O. // Изв. АН СССР, Неорг. матер. 1976. Т. 12. № 6. С. 1044-1048.

17. *Nguyen Duc Van,* Thesis: New salt-like dodecahydro-closo-dodecaborates and efforts for the partial hydroxylation of [B12H12]2– anions (Institut fur anorganische Chemie 499 der Universitat, Stuttgart, 2009).

18. *I.Tiritiris, N.-D.Van, T.Schleid.* Two Dodecahydro-closo-Dodecaborates with Lone-Pair Cations of the 6th Period in Comparison: Tl2[B12H12] and Pb(H2O)3[B12H12]•3H2O // (2011) Z.Anorg.Allg.Chem. 637, 682. https://doi.org/10.1002/zaac.201000457

19. *Emilie Didelot, Yolanda Sadikin, Zbigniew Łodzian, Radovan Černý́a.* Hydrated and anhydrous dodecahydro closo-dodecaborates of 3d transition metals and of magnesium // Solid State Sciences, Volume 90, 2019, 86-94.

20. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Алиханова З.М., Ипполитов Е.Г.* Карбамидные комплексы уранила с клозо-боратными анионами. // Журн. неорган. химии, 1981. Т. 26. № 5. С. 1331-1337.

21. *Михайлов Ю.Н., Канищева А.С, Земскова Л.А., Мистрюков В.Э., Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А.* Предварительное определение крис¬таллических структур комплексов уранила с нейтральными лигандами и клозо-боратными анионами [UO5CO(NH2)2] B10H10 · 2CO(NH2)2 и [UO2•5H2O]B12H12·6H20. // Журн. неорган. химии, 1982. Т. 27. № 9. С. 2343-2349.

22. *Канаева О.А., Кузнецов Н.Т.* Синтез додекагидрокловододекаборатов редкоземельных металлов. // Труды МИТХТ, 1972. Т. 2. № 2. С. 21-23.

23. *Tiritiris I., Schleid Th.* Zu den Kristallstrukturen der Übergangsmetall(II)-Dodekahydro-closo-Dodekaborat-Hydrate Cu(H2O)5,5[B12H12]•2,5 H2O und Zn(H2O)6[B12H12]•6 H2O // ZAAC, 2007, V. 634. No. 2, P. 317.

24. *Kleeberg F.M., Schleid T. //* Z. Kristallogr. 2017. Suppl. 37. P. 107.

25. *Bareiß K., Schleid T.//* Z. Kristallogr. 2019. Suppl. 39. P. 87.

26. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. //* Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1862.

27. *F.M. Kleeberg, R.E.Dinnebier,* T.Schleid (2017) INORG.CHIM.ACTA ,467,147.

28. *M.R. Lacroix, E.V. Bukovsky, M. Lozinsek, T.C. Folsom, B.S. Newell, Yong Liu, D.V. Peryshkov, S.H.* Strauss Inorganic Chemistry 2018, 57, 23, 14983-15000

29. *E. Didelot, Z. Lodziana, F. Murgia, R.Cerny* Crystals 2019, 9(7), 372; https://doi.org/10.3390/cryst9070372

30. *В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, А.В. Вологжанина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, Н.Б. Генералова, Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов.* [Co(solv)6][B10H10] (solv = DMF, DMSO) в низкотемпературном синтезе боридов // ЖНХ, 2016, т. 61, № 9, 1182-1191

31. *V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, L.V. Goeva, G.A. Buzanov, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov.* Synthesis and structure of [NiL6][B10H10] (L = DMF or DMSO) as precursors for solid-phase synthesis of nickel(II) coordination compounds // Inorg. Chim. Acta 451 (2016) 129-134

32. *Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L., Kurbakova A.P., Kaganski M.M.* Nickel(II) closo-dodecaborates. // Inorg. Chem. Acta, 1978. Vo.28. N. 2. P.271-274.

33. *E.A. Malinina, S.E. Korolenko, L.V. Goeva, G.A. Buzanov, V.V. Avdeeva, N.T. Kuznetsov.* Synthesis and Structure of [M(DMF)6][B10H10] (M = Zn(II), Cd(II)) as Precursors for Solid-Phase Synthesis of Tris-chelate Complexes [M(L)3][B10H10] // Russ. J. Inorg. Chem. (2018) 63: 1552

34. *С. Е. Короленко, Л. В. Гоева, А. С. Кубасов, В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, Н.Т. Кузнецов.* Синтез, строение и свойства комплексов цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора [M(solv)6][BnHn] (M = Zn(II), Cd(II); solv = DMF, DMSO; n = 10, 12) // Ж. неорган. химии, 2020, том 65, № 6, с. 778–786

35. *Varvara V. Avdeeva, AnnaV. Vologzhanina, Elena A. Ugolkova, Vadim V. Minin, Elena A. Malinina, Nikolay T. Kuznetsov.* Synthesis and structures of [ML6][B10Cl10] (M = Co, Ni; L = CH3CN, DMF, DMSO) as precursors for synthesis of cobalt(II) and nickel(II) coordination compounds // Journal of Solid State Chemistry 296 (2021) 121989

36. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Ретивов В.М., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т.* Синтез и термическое восстановление комплексов [NiLn][B10H10] (L = DMF, H2O, n = 6; N2H4, n = 3): образование твердых растворов Ni3C1 – xBx // Ж. неорган. химии, 2020, том 65, № 1, с. 124–130

37. *Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, В.В. Авдеева, Н.Н. Ефимов, И.В. Козерожец, Н.Т. Кузнецов.* Синтез и физико-химические свойства бинарных боридов кобальта(II). Термическое восстановление комплексов-прекурсоров [CoLn] [B10H10] (L = H2O, n = 6; N2H4, n = 3) // Ж. неорган. химии, 2019, том 64, № 11, с. 1136–1145

38. *Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, В.В. Авдеева, Н.Н. Ефимов, академик Н.Т. Кузнецов.* Новый метод синтеза бинарных боридов с заданными свойствами // Доклады Академии Наук, 2019, том 487, № 2, с. 154–158

39. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А.* Клозо-боратные комплексы уранила с диметилсульфоксидом // Журн. неорган. химии, 1982. Т. 27. № 5. С. 1320-1322.

40. *R.A. Musgrave, R.L.N. Hailes, A. Schafer, A.D. Russell, P.J. Gates, I. Manners (2018)* Dalton Trans.,47,2759

41. *D.V. Peryshkov, S.H. Strauss (2017)* Inorg.Chem. ,56,4072

42. *T.M. Polyanskaya, M.K. Drozdova, V.V. Volkov, K.G. Myakishev (2009)* Zh.Strukt. Khim.(Russ.)(J.Struct.Chem.) ,50,381

43. *В.В. Авдеева, А.В. Вологжанина, Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов.* Кластерные анионы бора [B10X10]2– (X = H, Cl) в реакциях комплексообразования марганца(II) с 2,2'-бипиридилом // Координационная химия, 2019, т. 45, Вып. 4, стр. 242–248.

44. *Ильинчик Е.А., Полянская Т.М., Дроздова М.К., Мякишев К.Г., Икорский В.Н., Волков В.В.* Особенности геометрического строения, спектроскопические и магнитные характеристики [трис(1,10-фенантролин) марганец(2+) {1,2;1',2'-транс-бис[наногидроклозо-декаборат] (2-)}-бисдиметилформамида [MnII(1,10-C12H8N2)3]B20H18 •2HCON(CH3)2 // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75. № 10. С. 1620-1627.

45. *V.V. Avdeeva, A.V. Vologzhanina, L.V. Goeva, E.A. Malinina, N. T. Kuznetsov. B*oron cluster anions [BnHn]2– (n = 10, 12) in reactions of iron(II) and iron(III) complexation with 2,2′-bipyridyl and 1,10-phenanthroline // ZAAC 640 (2014) 11, 2149-2160

46. *E.A. Kravchenko, A.A. Gippius, I.N. Polyakova, V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, Timofei. E. Demikhov, Grigorii A. Buzanov, and Nikolai T. Kuznetsov.* Iron(II) Complexes with Boron Cluster Anion [B10Cl10]2–: Intermolecular Interactions according to 35Cl NQR Spectroscopy and X-ray Diffraction // Z. Anorg. Allg. Chem 2017, 643, 1939–1947.

47. *M.M. El Jamal, H.H. Hammud.* About the instability of [FeIII(phen)3]3+ // J. Univ. Chem. Tech. and Met. 2008, 43(3), 349-356.

48. *R.D. Gillard.* The Determination of Ferrous and Ferric Iron in Rocks and Minerals—A Comment // Mineral. Mag. 1985, 49, 101-102.

49. *G.B. Bellér, G.B. Lente, I N. Fábián.* Central Role of Phenanthroline Mono-Noxide in the Decomposition Reactions of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III) Complexes Inorg. Chem. 2010, 49(9), 3968-3970.

50. *В.В. Авдеева, А.В. Вологжанина, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов.* Кластерные анионы бора BnHn 2– (n = 10, 12) в формировании биядерных комплексов железа(II) с мостиковой CO3-группой и азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen) // ДАН. 2015. т. 461, № 6, С. 664-668

51. *S.E. Korolenko, V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, A.S. Kubasov , O.N. Belousova, and N.T. Kuznetsov.* Complex Compounds of Iron(II) with 2,2'-Bipyridylamine and Boron Cluster Anions [BnHn]2– (n = 10, 12) // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2020, Vol. 46, No. 5, pp. 297–301.

52. *Ivanova, A.D., Lavrenova, L.G., Korotaev, E.V. et al.* High-Temperature Spin Crossover in Complexes of Iron(II) closo-Borates with 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine. Russ. J. Inorg. Chem. 65, 1687–1694 (2020). https://doi.org/10.1134/ S0036023620110078

53. *Zhang Yongmao, Cai Zhaoping, Chen Zhiwei, Pan Kezhen, Lu Jiaxi, Zhang Guomin, Zhu Hong (1982)* Jiegou Huaxue(Chin.)(Chin.J.Struct.Chem.) ,1,45-1

54. *U. Sirivardane, S.S.C. Chu, N.S. Hosmane, H. Zhu, G. Zhang,* Bis[ethyl(ferroeenylrnethyl)dimethylarnmonium] Octadecahydroclosaborate(2-) // Acta Cryst. 1989. C45. P. 333-336.

55. *Zhang Yongmao, Cai Zhaoping, Chen Zhiwei, Pan Kezhen,*

56. *Zhang Guomin, Zhang Zhaogui (1983) Jiegou Huaxue(Chin.)(Chin.J.Struct. Chem.), 2,201 Chen Liqing, Pan Kezhen, Zhang Lun, Hu Peizhi (1984) Jiegou Huaxue(Chin.)* (Chin.J.Struct.Chem.) ,3,5

57. *Chen Liqing, Pan Kezhen, Zhang Lun, Hu Peizhi (1984) Jiegou Huaxue(Chin.)* (Chin.J.Struct.Chem.) ,3,1

58. *Volkov, O., Hu Ch., Kölle, U., Paetzold, P.* The structure of the tricosahydrotetracosaborate anion B24H233- // Z. anorg. Allg. Chem. 2005, Bd. v. 631. S. 1909

59. *H. Kimata, T. Sakurai, H. Ohta, T. Mochida (2019)* Chem. Sel. , 4,1410

60. *A.K. Chinnam, N. Petrutik, Kangcai Wang, A. Shlomovich, O. Shamis, D.S. Tov, M. Suceska, Qi-Long Yan, R. Dobrovetsky, M. Gozin (2018)* J.Mater.Chem.A ,6,19989

61. *E.V. Bukovsky, M.R. Lacroix, N.J. DeWeerd, B.J. Reeves, Y. Kobayashi, M.B. Bayless, G.P. Bradshaw, Yiu Lon (Alan) Choi, B.S. Newell, S.H. Strauss (2018) J.Organomet.*Chem., 865,128

62. *O. Volkov, N.P. Rath, L. Barton (2003)* J.Organomet.Chem. , 680,212

63. *J.T. Moore, S. Chatterjee, M. Tarrago, L.J. Clouston, S. Sproules, E. Bill, V. Bernales, L. Gagliardi, Shengfa Ye, K.M.Lancaster, C.C. Lu (2019)* Inorg.Chem. ,58,6199

64. *Гафт Ю.Л., Кузнецов Н.Т., Сукова Л.М.* Клозо-боратные ионы в синтезе катионных комплексов никеля(II), палладия(II) и платины (II). // Журн. неорган. химии, 1983. Т.28. № 1. С.162-167.

65. *Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т., Эллерт О.Г.* Синтез и свойства солей анионов B10H10 2–, B9H9CH–, B12H12 2–, B11H11CH– с 2,2'-бипиридильными комплексными катионами CoII и NiII // ЖНХ, 1988. Т.33. № 8. С.1936–1942.

66. *Каюмов А., Якушев А.Б., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т., Эллерт О.Г.* Синтез и свойства 1,10-фенантролиновых комплексов кобальта(II) и никеля(II) с анионами B10H10 2–, B9H9CH–, B12H12 2–, B11H11CH– // Журн. неорган. химии, 1988. Т.33. N. 10. С.2587–2593.

67. *V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, A.V. Churakov, A.V. Vologzhanina, E.A. Malinina, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov.* Complexation and exopolyhedral substitution of the terminal hydrogen atoms in the decahydro-closo-decaborate anion in the presence of cobalt(II) // Polyhedron 162 (2019) 65–70.

68. *V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, E.A. Malinina, L.V. Goeva, N.T. Kuznetsov* Reactivity of boron cluster anions [B10H10]2–, [B10Cl10]2– and [B12H12]2– in cobalt(II)/cobalt(III) complexation with 1,10-phenanthroline // Inorganica Chimica Acta 428, 24 March 2015, Pages 154–162.

69. *В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов* Комплексные соединения никеля(II) с кластерными анионами бора [BnHn]2– и азагетероциклическими лигандами L (L = Bipy, Phen, BPA, DAB) // ЖНХ 2016, том 61, № 3, с. 318–329.

70. *Xue Zhao, Chen Yao, Hao Chen, Yunfan Fu, Changjun Xiang, Suhang He, Xiaohai Zhou, Haibo Zhang (2019)* J.Mater.Chem.A ,7,20945

71. *В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов.* Новый метод синтеза комплексов металлов с анионом транс-[B20H18]2– // ДАН, 2017, том 474, № 6, с. 700–702.

72. Координационные соединения кобальта(II) и никеля(II) с 1-метил-2-пиридин-2-ил-1Н- и 1-метил-2-фенилиминометил-1Н-бензимидазолами и декагидро-клозо-декаборатным анионом / *В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов* // ЖНХ. − 2015. − Т. 60, № 7. − С. 901−907.

73. *Каюмов А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.* Бензоилгидразиновые комплексы кобальта(II) и никеля(II) с полиэдрическими борановыми и монокарборановыми анионами // ЖНХ, 1988. Т. 33. № 5. С. 1201–1208.

74. *Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т., Эллерт О.Г.* Метанитробензоилгидразиновые комплексы кобальта(II) и никеля(II) с полиэдрическими борановыми и монокарборановыми анионами. // Журн. неорган. химии, 1988. Т.33. № 7. С.1771–1776.

75. *Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т.* Этилендиаминовые комплексные соединения кобальта(II) и никеля(II) с полиэдрическими борановыми и монокарборановыми анионами. // Журн. неорган. химии, 1990. Т. 35. N. 7. С.1729–1733.

76. *Fu Zhuji, Cai Zhaoping, Pan Kezhen, Zhang Lun (1984)* Jiegou Huaxue(Chin.) (Chin.J.Struct.Chem.) ,3,231

77. *A.S. Belov, Y.Z. Voloshin, Pavlov A.A. et al. //* Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5845. 10.1021/acs.inorgchem.9b03335

78. *M. Malischewski, E.V. Bukovsky, S.H. Strauss, K. Seppelt (2015)* Inorg.Chem., 54,11563

79. *Chen Liqing, Pan Kezhen, Chen Xinlan, Zhang Lun (1984)* Jiegou Huaxue(Chin.) (Chin.J.Struct.Chem.) ,3,125

80. *I.Yu. Kuznetsov, D.M. Vinitskii, K.A. Solntsev, N.T. Kuznetsov, L.A. Butman (1985)* Dokl.Akad.Nauk SSSR(Russ.)(Proc.Nat.Acad.Sci.USSR) ,283,873

81. *I.A. Zakharova, N.T. Kuznetsov, Yu. L. Gaft,* Inorg. Chim. Acta, 28, 271 (1978).

82. *I.A. Zakharova,* Coord. Chem. Rev. 43, 313 (1982).

83. *Ю.Л. Гафт, Н.Т. Кузнецов, Л. М. Сукова,* Журн. неорган. химии, 28, 162 (1983).

84. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al.* Redox processes in the Cu/(phen)/[B12H12]2−/solv system: Selective preparation of copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I/II) compounds// Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 284. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.024

85. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1210. https://doi.org/10.1134/S0036023619100085 [Синтез и строение моноядерных комплексов меди(II) с азагетеро-циклическими лигандами L (L = bipy, bpa, phen) и додекагидро-клозо-додекаборатным анионом [B12H12]2– // Ж. неораган. химии, 2019, том 64, № 10, с. 1031–1040.

86. *Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al.* Decachloro-closo-decaborate anion in copper(II) complexation reactions with N-donor ligands: 35Cl NQR and X-ray studies // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 238. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015

87. *V.V.Avdeeva.* Solid-State Reactions of Eicosaborate [B20H18]2- Salts and Complexes / V.V. Avdeeva, A.V. Vologzhanina, M.I. Buzin, A.O. Dmitrienko, P.V. Dorovatovskii, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov, E.D. Voronova, Y.V. Zubavichus // Chem. Eur. J. 2017, 23, 16819-16828. DOI:10.1002/chem.201703285.

88. *Е.А. Малинина, В.В. Авдеева, С.Е. Короленко, С.Е. Нефедов, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов.* Особенности образования моно- и биядерных комплексов меди(II) с 2,2′-бипиридилом и клозо-декаборатным анионом // ЖНХ 2020, 65, 9, 1208 [Russ. J.Inorg. Chem. 65, 1343–1350 (2020). https://doi.org/10.1134/S0036023620090119]

89. *Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al.* Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I,II) complexes with 1,10-phenanthroline and the closodecaborate anion // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 430. P. 74. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.029

90. *Polyakova I.N., Malinina E.A., Drozdova V.V. et al.* // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. P. 831. https://doi.org/10.1134/S1063774509050149 [Изоморфное замещение катиона Cu2+ на 2H+ в комплексе бис(аминогуани-дин)меди(II). Кристалл-лические структуры (Cu0.61H0.78Agu2)B12H12 и (HAgu)2B12H12] // Кристаллография, 2009, т. 54, № 5, 878-882]

91. *Lingyao Wang, Tao Jiang, S.Duttwyler, Yuanbin Zhang (2021)* CrystEngComm, 23,282

92. *Yuanbin Zhang, Lingyao Wang, Jianbo Hu, S.Duttwyler, Xili Cui, Huabin Xing (2020)* CrystEngComm,22,2649

93. *Yuanbin Zhang, Jianbo Hu, R.Krishna, Lingyao Wang, Lifeng Yang, Xili Cui, S.Duttwyler, Huabin Xing (2020)* Angew.Chem.,Int.Ed. ,59,17664

94. *Yuanbin Zhang, Lifeng Yang, Lingyao Wang, S.Duttwyler, Huabin Xing (2019)* Angew.Chem.,Int.Ed.,58,8145

95. *Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al.* Synthesis, structure, and physicochemical properties of triply-bridged binuclear copper(II) complex [Cu2Phen2(μ-CH3CO2)2(μ-OH)]2[B10Cl10] // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 487. P. 208. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.008

96. *Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al.* Anti-syn and anti-anti coordination of the bridging CO3 2− group in [Cu2(Phen)4(μ-CO3)]B10H10 binuclear complexes: Synthesis, structure, and magnetic properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1527. https://doi.org/10.1134/S0036023614010045. [Журн. неорган. химии. 2014. Т.59 №.1. С. 45-53]

97. *Kochneva I.K., Polyakova I.N., Avdeeva V.V. et al.* // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 137. https://doi.org/10.1134/S0012500817060015 [Новые бидерные комплексы меди(II) [Cu2(L)4(μ-CO3)][B12H12] (L= bipy, phen): синтез, строение, магнитные свойства // ДАН 2017, том 474, № 5, с. 581–584.

98. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al.* Structure and magnetic properties of trinuclear copper(II) complex [Cu3(bipy)6(m3-CO3)][B12H12]2 4.5DMF 2H2O // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.059

99. *Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 657. https://doi.org/10.1134/S003602361306003X [Реакции окисления-восстановления, комплексообразования и замещения в системе [Cu2B10H10] / 2,2′-бипиридиламин / CH3CN // ЖНХ. 2013. т. 58. №7. С. 746-753]

100. *А.Э. Дзиова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, А.В. Ротов, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Н.Т. Кузнецов.* Тетраядерный комплекс меди(II) Z-типа с мостиковыми гидроксо-группами. Синтез, строение и магнитные свойства [(Cu4bipy4(OH)4(B10H10)2(DMSO)2 ДАН. 2012. т. 442, № 1, С. 57-59 Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2012. V. 442. P. 1. https://doi.org/10.1134/S0012500812010016

101. *А.Э. Дзиова, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов.* Первый гетеровалентный комплекс меди с 2,2`-бипиридилом и клозо-декаборатным анионом B10H102- // ДАН. 2011. Т.437. №4. С. 488-490 [Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 437. P. 79. https://doi.org/10.1134/S001250081104001X].

102. *Polyakova, I.N.* X-ray diffraction study of the heterovalent copper compound [Cu4(OH)4 Bipy 4][Cu2(B10H10)3] • 4CH3CN. Crystallogr. Rep. 57, 716–721 (2012). https://doi.org/10.1134/S1063774512050136.

103. *Elena A. Malinina, Anna V. Vologzhanina, Varvara V. Avdeeva, Lyudmila V. Goeva, Nikolay N. Efimov, Elena A. Ugolkova, Vadim V. Minin, Nikolay T. Kuznetsov.* Structures, magnetic properties, and EPR studies of tetranuclear copper (II) complexes [Cu4(OH)4L4]4+ (L = bpa, bipy) stabilized by anions containing decahydro-closo-decaborate anion // Polyhedron 183 (2020) 114540. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114540

104. *R.M. Exner, C. Jenne, B. Wegener (2021)* Z.Anorg.Allg.Chem. , 647,500

105. *Varvara V. Avdeeva, Grigoriy A. Buzanov, Elena A. Malinina, Nikolay T. Kuznetsov, Anna V. Vologzhanina* Silver(I) and Copper(I) Complexation with Decachloro-closo-decaborate Anion // Crystals 2020, 10(5), 389; https://doi.org/10.3390/cryst10050389.

106. *V.V. Avdeeva, E.A. Kravchenko, A.A. Gippius, A.A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, E.A. Malinina, E.O. Ulitin, N.T. Kuznetsov* Secondary interactions in decachloro-closodecaborates R2[B10Cl10] (R = [Ag(NH3)2]+, Ph4P+, Et3NH+): 35Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies // Inorg. Chim. Acta 447 (2016) 22–31.

107. *Elena A. Malinina, Svetlana E. Korolenko, Aleksey S. Kubasov, Lyudmila V. Goeva, Varvara V. Avdeeva, Nikolay T. Kuznetsov.* Synthesis and structures of mono- and binuclear silver(I) complexes with triphenylphosphine and the dodecahydro-closo-dodecaborate anion Polyhedron 2020 11456. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566

108. *J.L. Belletire, S. Schneider, S.A. Shackelford, D.V. Peryshkov, S.H. Strauss (2011)* J.Fluorine Chem.,132,925

109. *S. Lauk, M. Zimmer, B. Morgenstern, V. Huch, C. Muller, H. Sitzmann, A. Schafer (2021)* Organometallics ,40,618

110. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, А.Ю. Быков, О.Н. Белоусова, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов.* Комплексные соединения кластеров золота с клозо-бороводородными анионами B10H102- и B12H122-. // Докл. Академии Наук. 2007. Т. 414. № 4. С. 484-486.

111. *Авдеева В.В.* Диссертация на соискание звания доктора химических наук. Москва, 2018.

112. *Малинина Е.А., Короленко С.Е., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т. //* Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1543. [Malinina E.A.,Korolenko S.E., Goeva L.V., Buzanov G.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1552. https://doi.org/10.1134/S0044457X18120140]

113. *Svetlana E. Korolenko, Alexey S. Kubasov, Lyudmila V. Goeva, Varvara V. Avdeeva, Elena A. Malinina, Nikolay T. Kuznetsov.* Reactivity of the dodecahydro-closo-dodecaborate anion in zinc(II) and cadmium(II) complexation at the presence of azaheterocyclic ligands // Polyhedron, 2021, in press

114. *Малинина Е.А., Дроздова В.В., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. //* Журн. неорг. хим. 2007. Т. 52. С. 922. [Malinina E.A., Drozdova V.V., Goeva L.V., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 854. https://doi.org/10.1134/S003602360706006X]

115. *Zhang Z., Zhang Y., Li Zh., Jiao N., Liu L., Zhang S. //* Eur. J. Inorg. Chem. 2018.V. 8. P. 981. https://doi.org/10.1002/ejic.201701206

116. *Guggenberger L.J. //* Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2771. https://doi.org/10.1021/ic50082a046.

117. *Shabana Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo (2013) A*ngew.Chem.,Int.Ed., 52,5644

118. *M.T. Whited, Jia Zhang, Senjie Ma, B.D. Nguyen, D.E. Janzen (2017)* Dalton Trans.,46,14757

119. *Гафт Ю.Л., Захарова И.А., Кузнецов Н.Т.* Синтез и исследование трифенилфосфониевых комплексов палладия (II) с клозо-боратными анионами. // ЖНХ, 1980. Т. 25. N. 5. С. 1308-1313.

120. *Гафт Ю.Л., Кузнецов Н.Т.,* Катионные трифенилфосфиновые комплексы платины(II) с клозо-боратными анионами, Ж. неорг. хим, 1981, т. 26, № 5, с. 1301–1306.

121. *Zakharova I.A.,* Coord. Chem. Rev. 1982, 43, pp. 313-324.

122. *Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu. L.* Inorg. Chim. Acta, 1978, 28, p. 271.

123. *Zakharova I.A., Gaft Yu.L., Kuznetsov N.T., Salyn Ya. V. Inorg.* Chim. Acta, 1981, 47, p. 181.

124. *Kukina G.A., Sergienko Y.S., Gaft Yu.L., Zakharova I.A., Porai-Koshits M.A.* A novel π-allyl complex with closo-borate anion [(η3-C3H5)Pd(CH3CN)P IpB10Br10-C6H6. // Inorg. Chem. Acta, 1980. Vol. 45. N. 2. P. L257-L259.

125. *Гафт Ю.А., Кузнецов Н.Т., Сукова Л.М. //* Ж. неорган. химии. 1983, т. 28, с. 162.

126. *K.R. Dixon and D.J. Hawke,*Canad. J. Chem., 49, 3252 (1971).

127. *W.R. Mc Whinnie J.D. Miller (1969)* Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12 135.

128. *Livingstone, S. E., and Wheelahan, B.,* Australian J. Chem. 17, 219 (1964).

129. *Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.М.* Комплексные соединения платины (II) с бензоилгидразином. // Журн. неорган. химии, 1971. Т.16. N. 4. С. 1139–1143.

130. *R. Friedemann, K. Seppelt (2013)* Eur.J.Inorg.Chem. ,1197

131. *N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J.O.C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki (2012)* Organometallics ,31,1897

132. *Ru-Jin Li, Muxin Han, J. Tessarolo, J.J. Holstein, Jens Lubben, B. Dittrich, C. Volkmann, M. Finze, C. Jenne, G.H. Clever (2019)* ChemPhotoChem ,3,378

133. *Qi Lin, Lei Gao, B.Kauffmann, Jiajia Zhang, Chunmiao Ma, Dan Luo, Quan Gan (2018)* Chem.Commun. ,54,13447

134. *R.J. Pawley, M.A. Huertos, G.C. Lloyd-Jones, A.S. Weller, M.C. Willis (2012)* Organometallics ,31,5650

135. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г.* Комплексы додекагидро-клозо-додекабората уранила с мочевиной. // Журн. неорган. химии, 1981. Т. 26. № 9. С. 2501-2505.

136. *Орлова А.М., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Алиханова З.М., Гоева Л.В.* Комплексные соли додекагидро-клозо-додекабората уранила с производными карбамида и формамида в качестве нейтральных лигандов. // Журн. неорган. химии, 1988. Т. 33. № 7. С. 1798-1802.

137. *Кузнецов И.Ю., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т., Михайлов Ю.Н., Орлова А.М., Алиханова З.М., Сергеев А.В.* Синтез и структура комплексной соли {UO2[CON2(CH3)4} B12H12 // Координ. химия, 1986. Т. 12. № 10. С. 1387-1392.

5.2 Комплексы металлов с внутрисферными кластерными анионами бора и их производными

Как уже отмечалось выше, *клозо*-бороводородные анионы, будучи электрондефицитными соединениями, долгое время считались неспособными выступать в качестве внутрисферных лигандов. Проведённые экспериментальные исследования и анализ строения образующихся комплексов показывают, что этот класс лигандов следует полноправно считать лигандами в координационной химии, конкурентоспособными в ряду других неорганических и органических лигандов (относящихся к мягким основаниям по Пирсону). Этот класс соединений способен образовывать комплексы с различными типами связывания металла с кластером бора (3c2e MHB, 3c2e M-H-B, M-B(H)), в которые могут быть вовлечены вершины, рёбра или грани полиэдров.

В данном разделе представлены комплексные соединения двух типов: полимерные комплексы (1D-, 2D- и 3D-полимеры) и моно- и биядерные комплексы металлов. Полимерные комплексы получены для меди(I) с *клозо*-декаборатным анионом, серебра(I) с *клозо*-дека- и *клозо*-додекаборатными анионами. Молекулярные комплексы (моноядерные, биядерные) представлены более широко: к ним относятся комплексы металлов IБ-, IIБ-, VIIIБ-групп, свинца(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12), которые образуются в присутствии других органических лигандов (Bipy, Ph_3P, Phen и др).

Особенностью строения комплексов данного типа является формирование внутренней координационной сферы металла *клозо*-бороводородными анионами с сохранением исходной структуры аниона, которая не претерпевает каких-либо заметных деформаций в борном остове ввиду его высокой устойчивости и образованием устойчивой связи между катионами металла и полиэдрическими анионами $[B_nH_n]^{2-}$. При этом необходимо ещё раз подчеркнуть, что в подавляющем большинстве комплексных соединений самой распространённой связью между бороводородным кластером и атомом металла-комплексообразователя является 3c2e связь MHB, схематическое изображение которой представлено на рис. 5.2.1.

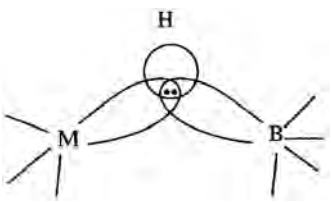


Рис. 5.2.1. Схема образования трёхцентровой двухэлектронной связи MHB.

Образование 3c2e связи MHB однозначно идентифицируется по данным ИК-спектроскопии. Как было отмечено выше, в ИК-спектрах комплексов с *клозо*-бороводородными анионами наблюдается появление новой полосы в интервале 2400–2100 $см^{-1}$ (в спектрах исходных солей $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ каких-либо полос поглощения в указанном интервале не наблюдается). Наличие дополнительной полосы в указанной области обусловлено понижением частоты валентных колебаний BH-групп анионов $[B_nH_n]^{2-}$ в результате

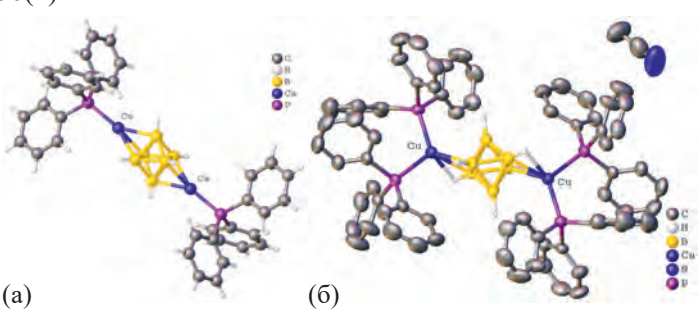
образования 3c2e-связей, причем её положение зависит от природы центрального атома металла и повышается в ряду Cu(I) < Ag(I) < Pb(II) < Au(I). Такое повышение частоты колебаний ν $(BH)_{МНВ}$ согласуется с увеличением расстояния M–B(H) и M–H(B) вследствие увеличения ионных радиусов металлов в данном ряду.

Комплексы с внутрисферными бороводородными анионами получены для *клозо*-гексаборатного, *клозо*-гептаборатного, *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов и их производных, а также для димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Для *клозо*-октаборатного аниона синтезирован комплекс цинка с внешнесферным положением борного кластера, который описан в предыдущей главе; *клозо*-нонаборатный анион с металлами вступает в реакции полиэдрического расширения.

Комплексы с анионом $[B_6H_6]^{2-}$

Для *клозо*-гексаборатного аниона $[B_6H_6]^{2-}$ в литературе описаны комплексные соединения, в которых в качестве металла-комплексообразователя выступают металлы IБ-группы, ртуть(I), кадмий(II), свинец(II).

Комплексы **меди(I)** с *клозо*-гексаборатным анионом и трифенилфосфином в качестве лигандов состава $[Cu_2(Ph_3P)_2[B_6H_6]]$ и $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_6H_6]]\cdot 2CH_3CN$ получали при взаимодействии $(Bu_4N)_2[B_6H_6]$ с $[Cu(Ph_3P)_3Cl]$ в смеси CH_3CN/C_6H_6 [1,2] и $(Bu_4N)_2[B_6H_6]$ с $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ и трифенилфосфином в ацетонитриле, соответственно (рис. 5.2.2). Проведенный рентгеноструктурный анализ комплекса $[Cu_2(Ph_3P)_2[B_6H_6])]$ (рис. 5.2.2а) позволил авторам [1] предполагать, что каждый атом меди(I) связан с одной молекулой Ph_3P и гранью октаэдра по η^3-типу за счет четырёхцентровых двухэлектронных связей, при этом связь Cu–H значительно короче связи Cu–B: Cu–H_a 2.08(7), Cu–H_e 1.86(6) и Cu–B 2.30(2) Å.



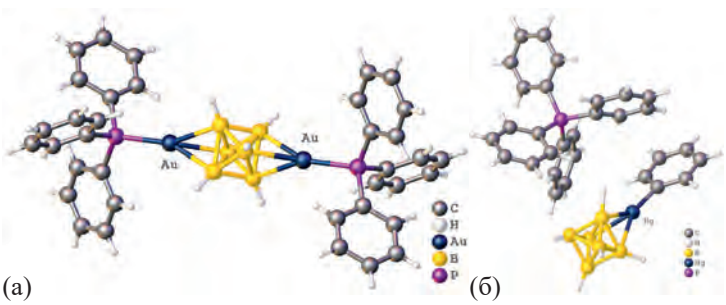
(а) (б)

Рис. 5.2.2. Структура комплексов меди(I) $[Cu_2(Ph_3P)_2B_6H_6)]$ (а) и $[Cu_2(Ph_3P)_4B_6H_6]\cdot 2CH_3CN$ (б).

В соединении $[Cu_2(Ph_3P)_4B_6H_6]\cdot 2CH_3CN$ (рис. 5.2.2б) [2] наблюдаются сильные взаимодействия между атомами Cu(1) и B(1). Можно считать, что атом меди связан с атомами бора трёхцентровой двухэлектронной связью, при этом расстояние от атома меди до ребра B(1)–B(2) составляет 2.076 Å. Длина связи Cu(1)–H(2B) соответствует 2.41 Å, и, как полагают авторы, может считаться разорванной. Расстояния B–B в комплексе $[Cu_2(Ph_3P)_4B_6H_6]$ составляют 1.770(7)-1.703(8) Å. Расстояние от атома меди до грани BBB полиэдра составляет 1.92 Å.

Аналогичный комплекс **серебра(I)** $[Ag_2(\mu\text{-bis-}\eta^3\text{-}B_6H_6)(Ph_3P)_2]$ описан в [1]. Соединение оказалось неустойчивым на воздухе, и из реакционной смеси авторами были выделены кристаллы другого соединения, комплекса серебра(I) с *нидо*-бораном $[(Ph_3P)_2B_6H_{10}]\cdot CH_2Cl_2$.

Описан синтез и строение комплексного соединения **золота(I)** с *клозо*-гексаборатным анионом состава $[Au_2(\mu\text{-bis-}\eta^3\text{-}B_6H_6)(Ph_3P)_2]$ (рис. 5.2.3а) [135]. Комплекс, в зависимости от используемого растворителя, кристаллизовался в различных полиморфных модификаций (кубическая A и орторомбическая B). В обеих полиморфных модификациях атомы золота находятся в сильно искажённом тетраэдрическом окружении: каждый атом золота связан с тремя атомами бора треугольной грани аниона $[B_6H_6]^{2-}$ и атомом фосфора трифенилфосфина. Соединение представляет собой биядерный комплекс и содержит *клозо*-гексаборатный анион в качестве связывающего лиганда, координированного к центральным атомам золота(I) противоположными B_3 гранями. Длина связи Au–B(1) и Au–B(2) равна 2.397(3) и 2.333(4) Å, соответственно, Au–H(B) – 2.646(10). Расстояние атома Au(I) до плоскости B_3 составляет 2.10 Å.

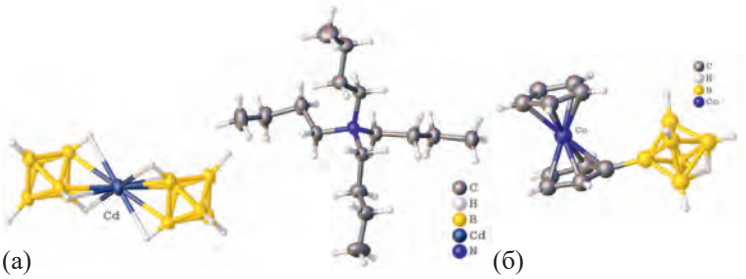


(а) (б)

Рис. 5.2.3. Структура (а) комплекса золота(I) $[Au_2(Ph_3P)_2B_6H_6)]$ и (б) комплекса ртути $Ph_4P[Hg(\eta^3\text{-}B_6H_6)Ph]$.

В литературе описан анионный комплекс **ртути(II)** $Ph_4P[Hg(\eta^3\text{-}B_6H_6)Ph]$, который получен при взаимодействии протонированного аниона $[B_6H_7]^-$ с $PhHg(CH_3COO)$ в дихлорметане [3]. В спектре ^{11}B ЯМР наблюдается появление пика при минус 9.9 м.д., который смещён в сторону слабого поля по сравнению с исходной солью $B_6H_7^-$, в спектре ^{199}Hg ЯМР наблюдается синглет при –74.5 м.д. В ИК- и КР-спектрах наблюдаются характеристические полосы, соответствующие колебаниям связей B-H, при 2479 $см^{-1}$. Согласно данным РСА, *клозо*-гексаборатный анион координируется к атому ртути гранью BBB, расстояние Hg-B находятся в пределах 2.417(14)–2.427(12) Å, расстояние от атома ртути до грани BBB полиэдра составляет 2.17 Å (рис. 5.2.3б).

Авторами [4] описывается синтез и структура комплекса **кадмия(II)** $(Bu_4N)_2[Cd(\eta^3\text{-}B_6H_6)_2]\cdot 2CH_2Cl_2$, синтезированного при взаимодействии $(Bu_4N)_2B_6H_6$ с $[Cd(Ph_3P)_2Cl_2]$. Атом Cd(II) координирует два *клозо*-гексаборатных аниона 3c2e связями CdHB, образуя комплекс сэндвичевого типа (рис. 5.2.4а). Расстояние Cd–B 2.39–2.45 Å.

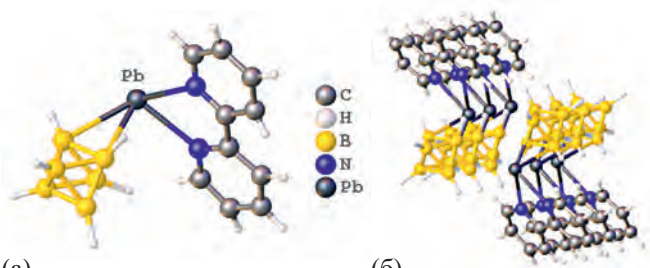


(а) (б)

Рис. 5.2.4. Строение (а) комплекса кадмия(II) $(Bu_4N)_2[Cd(\eta^3\text{-}B_6H_6)_2]\cdot 2CH_2Cl_2$ и (б) комплекса кобальта $[(C_5H_5)Co(C_5H_4)[B_6H_6]]$.

В работе [5] описан комплекс **кобальта(II)** с циклопентадиенильным лигандом и *клозо*-гексаборатным анионом $[Co(Cp)_2[B_6H_6]]$, который получен при взаимодействии кобальтоцена с $[B_6H_7]^-$ в ацетонитриле (рис. 5.2.4.б). *Клозо*-гексаборатный анион склонен участвовать в реакции протонирования в растворителях, и из реакционного раствора с крупными катионами выводится протонированная форма $[B_6H_7]^-$. Фактически циклопентадиенильный лиганд в полученном комплексе выступает в роли заместителя в борном кластере, так что связь между атомом металла и кластерным анионом бора осуществляется через заместитель.

В работе [6] описаны координационные соединения Pb(II) с анионом $[B_6H_6]^{2-}$ состава $(PbOH)_2[B_6H_6]$ и $[Pb(Bipy)[B_6H_6]]$. Комплексы получали при взаимодействии водных растворов нитрата свинца и гексабората цезия, последний – в присутствии 2,2`-Bipy в CH_3CN. О строении комплекса $[(PbOH)_2[B_6H_6]]$ авторы судят на основании сравнительного анализа ИК-спектров комплексов $[Pb(Bipy)[B_6H_6]]$, $[(PbOH)_2[B_6H_6]]$ и $Cs_2[B_6H_6]$. В комплексе $[Pb(Bipy)[B_6H_6]]$ (рис. 5.2.5) окружение каждого иона свинца образует молекула Bipy, выступающая в роли бидентатного хелатного лиганда, и три кристаллографически эквивалентных иона $[B_6H_6]^{2-}$. При этом один октаэдр координируется гранью B(1)-B(6)-B(3) с образованием укороченных связей Pb–B 2.79(1)–2.93(1) Å, два других – рёбрами $B(3)^a\text{-}B(4)^a$ и $B(3)^b\text{-}B(6)^b$. Расстояния Pb–B, в случае взаимодействия по грани, значительно короче соответствующих взаимодействий по ребру Pb - $B(4)^a$ 3.17(1) и Pb - $B(3)^a$ 3.39(1) Å. В комплексе наблюдаются π-π стекинговые взаимодействия между молекулами бипиридила, которые объединяют молекулярные комплексы свинца в бесконечные цепи.



(а) (б)

Рис. 5.2.5. Фрагмент кристаллической структуры $[PbBipy[B_6H_6]]$ (а), фрагмент упаковки (б).

Безводные комплексы вида $[M_2[B_nH_n]]$ и $[M[B_nH_n]]$ (n = 10, 12)

Комплексы состава M[An] или M_2[An] (где M – атом металла(I) или металла(II), An – кластерный анион бора) немногочисленны. Первый комплекс подобного рода, комплекс **меди(I)** с ***клозо*-декаборатным анионом** $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$, получен ещё в 1962 г [7]. Методом РСА (рис. 5.2.6) установлено, что в кристалле атомы меди расположены вблизи центров противоположных граней полиэдра так, что один анион-лиганд окружён четырьмя атомами меди(I). Расстояния Cu–B в данном соединении 2.14–2.33 Å; атомы водорода не рассчитаны. В дальнейшем авторами [8] было уточнено строение комплекса. Отталкиваясь от предположений, описанных в [7], о том, что связь металл-лиганд может осуществляться как за счёт *sp*-гибридизации валентных электронов атома меди с образованием трехцентровой связи с гранью полиэдра, так и за счёт тетрагональной гибридизации валентных электронов атома Cu(I), взаимодействующих с четырьмя ближайшими атомами бора (по одному от каждого аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$) [7], авторы добавляют [8], что связь может осуществляется по третьему пути – через взаимодействие концевых атомов водорода в полиэдрическом анионе с *sp*-гибридизованными электронными оболочками атомов меди с образованием трёхцентровых связей CuHB. Это предположение хорошо согласуется с данными ИК-спектров, полученными для этого соединения.

Липском и сотрудники [7, 8], опираясь на данные РСА и ИК-спектроскопии, пришли к выводу, что в этих случаях имеет место также и трёхцентровое взаимодействие B–Cu–B. Такая модель объясняет исчезновение полос поглощения при 1015 и 1070 $см^{-1}$ в ИК-спектрах и появление широких полос в области 2000–2300 $см^{-1}$.

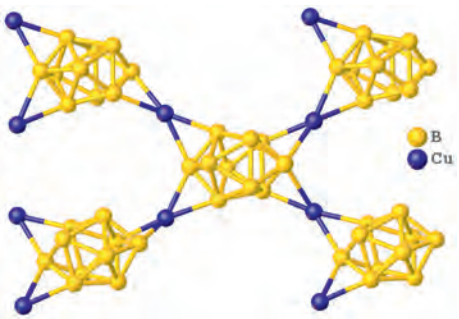


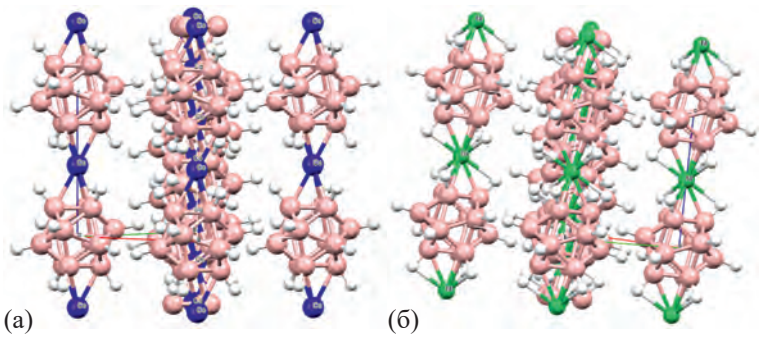
Рис. 5.2.6. Структура комплекса $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ (атомы водорода не рассчитаны).

Следует отметить, что комплекс $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$ был первым комплексом, в котором связь металла с *клозо*-бороводородным анионом реализуется благодаря 3c2e взаимодействиям CuHB. Синтезированные позднее комплексы металлов с кластерными анионами бора подтвердили, что именно этот способ связывания металла с борным кластером наиболее распространён в комплексах металлов с внутрисферными кластерными анионами бора.

Аналогичный комплекс меди(I) с ***клозо*-додекаборатным анионом** получен [9] при термической обработке аквакомплекса меди(II) с *клозо*-додекаборатным анионом $[Cu(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$. При 348°C *клозо*-додекаборат

меди разлагается на металлическую медь и аморфный продукт. Соединение $[Cu_2[B_{12}H_{12}]]_n$ представляет собой трёхмерный каркас, аналогичный $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n$, в котором каждый атом меди(I) окружён двумя кластерными анионами бора, а каждый кластер бора окружён четырьмя атомами меди(I).

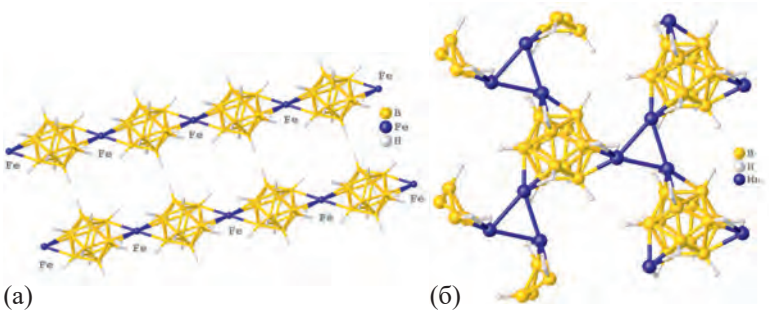
Теми же авторами при термической обработке аквакомплексов **кобальта(II) и никеля(II)** с *клозо*-додекаборатным анионом $[M(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ получены безводные комплексы кобальта(II) и никеля(II) $[M[B_{12}H_{12}]]_n$ (M = Co, Ni) [9]. Соединения построены из бесконечных цепей M–$[B_{12}H_{12}]$–M… (рис. 5.2.7).



(а) (б)

Рис. 5.2.7. Фрагмент упаковки соединений $[Co[B_{12}H_{12}]]_n$ (а) и $[Ni[B_{12}H_{12}]]_n$ (б).

В свою очередь, термическая обработка комплексов **марганца(II) и железа(II)**, содержащих шесть молекул спирта, $[Mn(EtOH)_6][B_{12}H_{12}]$ и $[Fe(MeOH)_6][B_{12}H_{12}]$, привела к получению безводных структур $[M[B_{12}H_{12}]]_n$ (M = Mn, Fe), которые имеют различное строение [9]. Комплекс железа(II), так же как и вышеописанные комплексы кобальта и никеля, построен из бесконечных цепей M–$[B_{12}H_{12}]$–M (рис. 5.2.8а), тогда как комплекс марганца $[Mn[B_{12}H_{12}]]_n$ имеет слоистую структуру, образованную трёхъядерными кластерами марганца Mn_3, которые связаны между собой кластерными анионами бора (рис. 5.2.8б). Интересно, что термическая обработка комплекса железа с этанолом $[Fe(EtOH)_6][B_{12}H_{12}]$ привела к получению соединения $[Fe[B_{12}H_{12}]]_n \cdot EtOH$, которое построено из бесконечных цепей M–$[B_{12}H_{12}]$–M, между которыми расположены молекулы растворителя. Сравнение строения цепей в структурах двух комплексов железа показывает, что в безводной соли $[Fe[B_{12}H_{12}]]_n$ *клозо*-додекаборатный анион связан атомом металла по противоположным граням, а в структуре сольвата $[Fe[B_{12}H_{12}]]_n \cdot EtOH$ – по рёбрам.

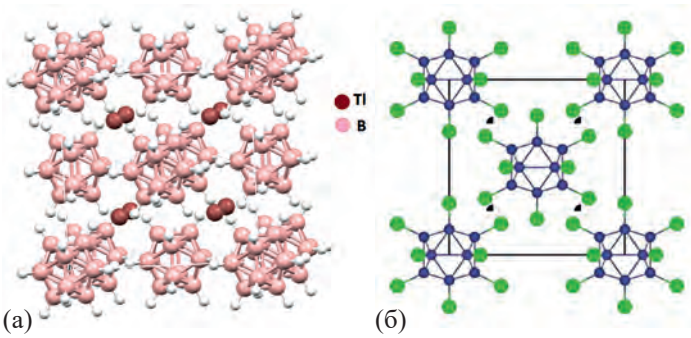


(а) (б)

Рис. 5.2.8. Фрагмент структуры соединений $[Fe[B_{12}H_{12}]]_n$ (а) и $[Mn[B_{12}H_{12}]]_n$ (б).

В работе [10] рассмотрены синтез и свойства солей таллия(I) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, полученных при взаимодействии соответствующих кислот с TlOH. Сравнительный анализ ИК-спектров и физико-химических свойств двух соединений позволил авторам высказать предположение о различном характере связывания в соединениях $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ и $Tl_2[B_{12}H_{12}]$. В безводной соли $Tl_2[B_{12}H_{12}]$, связь между атомом Tl(I) и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ носит практически ионный характер. В соединении $Tl_2[B_{10}H_{10}]$ в связи Tl(I)–анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ присутствует значительная доля ковалентной составляющей. Авторы делают вывод, что атом Tl(I) связан с вершинными атомами бора в анионе, однако вопрос об участии атомов водорода во взаимодействии не обсуждается.

Позднее [11], при взаимодействии $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ с карбонатом Tl_2CO_3 получено соединение $Tl_2[B_{12}H_{12}]$, строение которого установлено методом РСА (рис. 5.2.9а). Это соединение изоструктурно $M_2[B_{12}H_{12}]$ ($M = K^+$, Cs^+, Rb^+) [12, 13]. Атомы таллия находятся в тетраэдрических пустотах между четырьмя анионами $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, то есть 12 атомов водорода от четырёх треугольных граней анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ образуют практически совершенную кубоктаэдрическую координационную сферу вокруг каждого атома таллия, расстояния Tl–H составляют 2.96 Å, Tl–B 3.447 Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.9. (а) Фрагмент структуры $Tl_2[B_{12}H_{12}]$, (б) структура соединения $Ni[B_{12}Cl_{12}]$.

Безводный комплекс никеля $[Ni[B_{12}Cl_{12}]]$ получен при нагревании аквакомплекса $[Ni(H_2O)_6][B_{12}Cl_{12}] \cdot 6\,H_2O$ при температуре выше 450°C. Авторы [14] исследовали строение соединения методом ТГА и РФА. Установлено, что при повышении температуры аквакомплекс никеля теряет кристаллизационные и сольватные молекулы воды с образованием безводного соединения $Ni[B_{12}Cl_{12}]$ (рис. 5.74б).

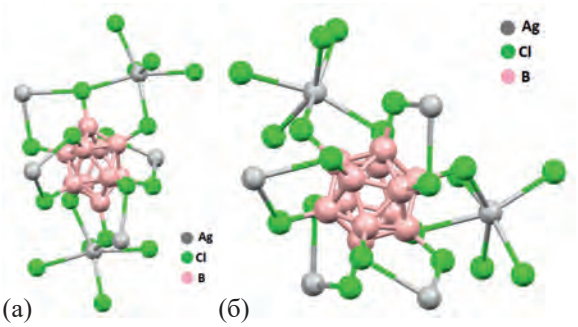
Отметим, что в литературе описан синтез комплексов **серебра(I)** $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ [15, 16] и $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ [17]. Соединения образуются при взаимодействии солей серебра с солями кластерных анионов бора и мгновенно выводятся из водных растворов с выходом, близким к количественному. Комплексы идентифицированы по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.

$$Ag^+ + [B_nH_n]^{2-} \xrightarrow{H_2O} [Ag_2[B_nH_n]]\ (n = 10, 12)$$

При проведении аналогичной реакции с **декахлор-*клозо*-декаборатным анионом** в результате длительного упаривания реакционного раствора на воздухе получен комплекс серебра $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ [18]:

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + AgNO_3 \xrightarrow{H_2O} [Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$$

Атом серебра(I) координирует три кластерных аниона бора хелатным способом с образованием октаэдра $AgCl_6$ с расстояниями Ag–Cl 2.706(1)–2.893 (1) Å (рис. 5.2.10а). Каждый кластерный анион взаимодействует с шестью атомами металла, четыре из них координируют один апикальный и один экваториальный атом хлора, а два атома серебра взаимодействуют с двумя экваториальными атомами хлора.



(а) (б)

Рис. 5.2.10. Фрагмент структуры комплексов серебра $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ (а) и $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]_n$ (б).

Для **додекахлор-*клозо*-додекаборатного аниона** был синтезирован аналогичный комплекс $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]_n$ [19]. Каждый анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ координируется двумя атомами хлора к атому серебра, что приводит к шестикоординационному окружению атома серебра с искажённой октаэдрической структурой (рис. 5.2.10б). Длины связей Ag–Cl (2.83–2.85 Å) в данном комплексе сравнимы с длинами связей в AgCl (2.77 Å) и в различных соединениях серебра с хлорированными карборановыми анионами. В полученных соединениях $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]$ и $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]$ атом серебра находится в октаэдрическом окружении, а кластерный анион бора связан с шестью атомами металла, но строение трёхмерного каркаса в структурах различно.

Полимерные анионные комплексы вида Cat[M[B_nH_n]] (*n* = 10, 12)

К настоящему времени известен целый ряд полимерных анионных комплексов **меди(I) и серебра(I)** с ***клозо*-декаборатным анионом** состава $Cat[M[B_{10}H_{10}]]$ (M = Cu, Ag; Cat = крупный органический катион или K^+, Cs^+). Комплексы $Cat[M[B_{10}H_{10}]]$ синтезированы в воде или ацетонитриле, при этом образование комплексных соединений наблюдается только с крупными катионами Cat (катионы ди-, три-, тетраалкиламмония, GuH^+, *Agu*H^+, Ph_4P^+, Ph_4As^+, $(NaPhCH_2)Ph_3P^+$, K^+, Cs) [15, 20, 21]. В водном растворе комплексы Cu(I) первоначально синтезировали по окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии хорошо растворимых в воде *клозо*-декаборатов с солями Cu(II) [15, 20]. В этом случае восстановителем в реакции выступал сам анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, что приводило к его частичной деградации и, как следствие, невысокому выходу образующихся комплексов (не более 50%).

$$Cu^{2+} + Cat_2[B_{10}H_{10}] \xrightarrow{H_2O} Cat[Cu[B_{10}H_{10}]]$$

В дальнейшем этот метод был модифицирован введением в систему Cu(II)/$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ восстановителя Na_2SO_3 (или SO_2), что позволило значительно увеличить выход комплексов [21].

Комплексы Ag(I) в водном растворе получали при взаимодействии растворимых в воде *клозо*-боратов $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ с водным раствором нитрата серебра [15].

$$Cat_2[B_{10}H_{10}] + AgNO_3 \xrightarrow{H_2O} Cat[Ag[B_{10}H_{10}]]$$

(Cat – крупный органический катион, K^+, Cs^+)

В ацетонитриле комплексы Cu(I) и Ag(I) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ получали при взаимодействии $[M_2[B_{10}H_{10}]]$ (M = Cu, Ag) с *клозо*-боратами $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ (Cat = Ph_4P^+, Ph_4As^+, катионы ди-, три-, тетраалкиламмония), что позволило существенно расширить ряд анионных комплексов $Cat[M[B_{10}H_{10}]]$ и не ограничиваться *клозо*-боратами, растворимыми в воде [21]. Для нерастворимых в воде *клозо*-декаборатов (Cat = Ph_4P^+, Ph_4As^+) реакцию комплексообразования проводили в суспензии в воде или в растворе ацетонитрила по схеме:

$$Cat_2[B_{10}H_{10}] + [Cu_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN} Cat[Cu[B_{10}H_{10}]]$$

$$Cat_2[B_{10}H_{10}] + [Ag_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN} Cat[Ag[B_{10}H_{10}]]$$

Исследование процессов комплексообразования Cu(I) и Ag(I) в присутствии *клозо*-боратов щелочных металлов Li^+–Cs^+ при соотношении анион-металл 1:1 показало, что комплексы состава $Cat[M[B_{10}H_{10}]]$ удаётся выделить с катионами K^+ и Cs^+ в случае Cu(I): $\{K[Cu[B_{10}H_{10}]\}_n$ [20] и $\{Cs[Cu[B_{10}H_{10}]]\}_n$ [21, 22], а в случае Ag(I) – только с катионом цезия $\{Cs[Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ [16]. Для комплексов Cu(I) и Ag(I) состава $Cat[MB_{10}H_{10}]$ с органическими катионами удаётся синтезировать соединения с крупными катионами: ди-, три-, тетраалкиламмониевым, фосфониевым, арсониевым. Отметим, что при проведении реакции $Cat_2[B_{10}H_{10}] + AgNO_3$ в воде в случае соотношения анион-металл 1:2 образуется $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$.

Согласно проведённым рентгеноструктурным исследованиям, анионные комплексы состава $Cat[Cu[B_{10}H_{10}]]$ построены из полимерных цепочек. В структуре $\{Me_2NH_2[Cu[B_{10}H_{10}]]\}_n$ [22] каждый атом меди связан с кластерным анионом бора апикальными рёбрами (рис. 5.2.11а), а в $\{Cs[Cu[B_{10}H_{10}]]\}_n$ – апикальным ребром и ребром, соединяющим два экваториальных пояса (рис. 5.2.11б) [21, 22]. Атом меди с апикальными рёбрами аниона образует более прочные трёхцентровые двухэлектронные связи, чем с экваториальным. Следует отметить, что участие высококоординированных атомов бора, образующих экваториальные пояса аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, является менее предпочтительным при координации к металлу и в анионных комплексах Cu(I) обнаружено впервые.

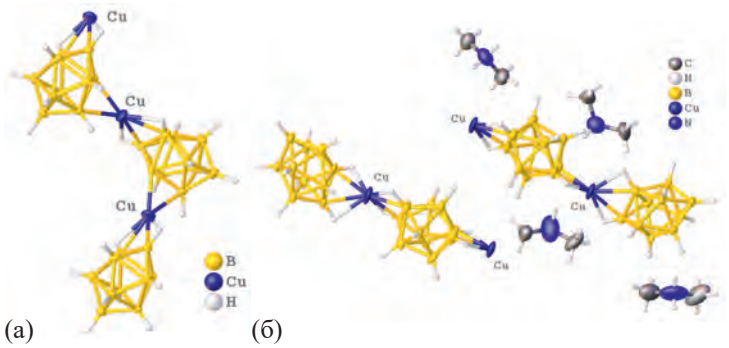


Рис. 5.2.11. Фрагмент кристаллической структуры комплексов меди(I) $\{Cs[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (а), $\{(CH_3)_2NH_2[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (б).

Аналогичная координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к атому меди(I) по апикальному ребру и ребру, соединяющему два экваториальных пояса, была установлена позднее для анионного комплекса $\{(C_2H_5)_3NH[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (рис. 5.2.12а) [23]. В полученных соединениях *клозо*-декаборатный анион координируется к атомам меди(I) апикальными или экваториальными рёбрами с образованием связей CuHB.

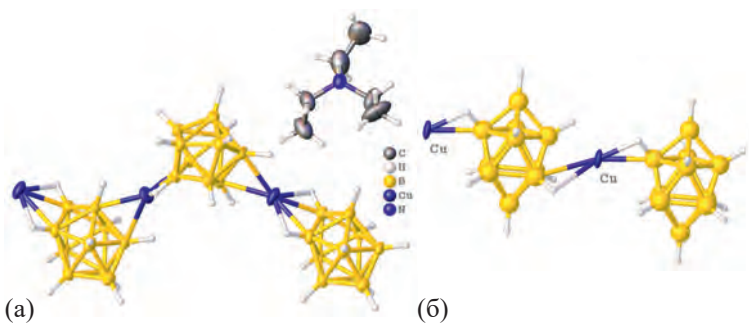


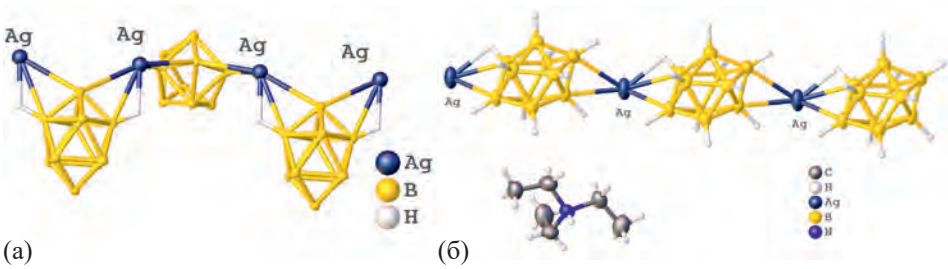
Рис. 5.2.12. Фрагмент кристаллической структуры комплексов меди(I) $\{Cs[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (а), $\{(CH_3)_2NH_2[CuB_{10}H_{10}]\}_n$ (б).

Использование тетрафенилфосфониевого катиона Ph_4P^+ в реакции комплексообразования меди(I) привело к синтезу анионного комплекса меди(I) $[Ph_4P[CuB_{10}H_{10}]]_n$ [24], согласно схеме:

$$(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}] + [Cu_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN} [Ph_4P[CuB_{10}H_{10}]]_n.$$

Это соединение является первым примером комплекса меди(I) с координацией *клозо*-декаборатного аниона к атомам металла вершиной с образованием связи CuHB (рис. 5.2.12б). Расстояния Cu–B составляют 2.160 и 2.187 Å, угол CuHB равен около 120°. Наличие трёхцентровой связи CuHB проявляется в ИК-спектре. В спектре присутствует широкая полоса $\nu(BH)_{MHB}$ в интервале 2400-2100 $см^{-1}$ с максимумами при 2379 и 2204 $см^{-1}$. Кроме того, в спектре присутствует полоса валентных колебаний некоординированных BH групп ν(BH) с максимумами 2477 и 2433 $см^{-1}$.

В аналогичных комплексах серебра $Cat[Ag[B_{10}H_{10}]]_n$ координация полиэдрического аниона к центральному атому реализуется следующим образом. Окружение атома металла в $[Cs[Ag[B_{10}H_{10}]]]_n$ [15] образовано апикальными рёбрами от двух полиэдров и двумя более длинными дополнительными взаимодействиями от вершин соседних анионов, что приводит к координационному числу серебра 4+2 (рис. 5.2.13а). В комплексе серебра(I) с триэтиламмониевым катионом $\{(C_2H_5)_3NH[Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ [147] к атому металла координируются три *клозо*-декаборатных аниона двумя типами рёбер (рис. 5.2.13б). Два аниона рёбрами при апикальных вершинах и один – ребром, соединяющим два экваториальных пояса.



(а) (б)

Рис. 5.2.13. Фрагмент цепочки $\{Cs[AgB_{10}H_{10}]\}_n$ (а) и $\{(C_2H_5)_3NH[AgB_{10}H_{10}]\}_n$ (б).

Наличие вторичного или третичного алкиламмониевого катиона в составе комплекса $Cat[M[B_{10}H_{10}]]$ оказывает влияние на строение соединения. NH-группы катиона участвуют в катион-анионных взаимодействиях с BH-группами бороводородного аниона, связывая между собой анионные цепочки. Следует отметить, что сила катион-анионных взаимодействий с кластерным анионом бора зависит от природы металла-комплексообразователя: в комплексах серебра(I) эти взаимодействия более слабые по сравнению с подобными в комплексах меди(I).

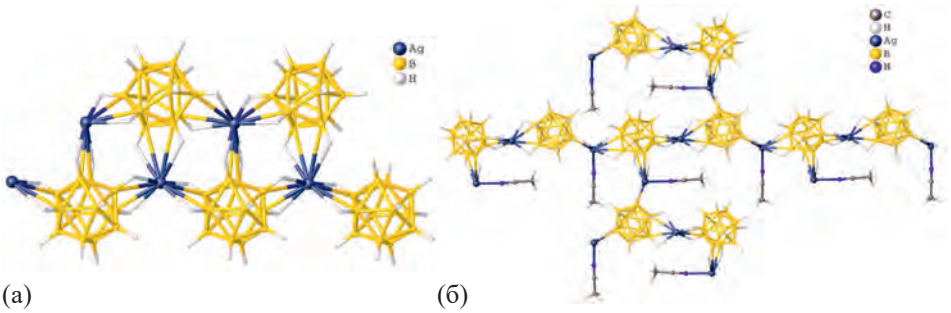
В водном растворе анионные комплексы **меди(I)** $Cat[Cu[B_{12}H_{12}]]$ синтезированы по окислительно-восстановительной реакции, указанной выше для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, но только в присутствии восстановителя (Na_2SO_3 или SO_2) [25], т. к. сам *клозо*-додекаборатный анион не вступает в окислительно-восстановительную реакцию с $CuSO_4$. В ацетонитриле анионные комплексы получены при взаимодействии *клозо*-додекаборатов меди(I) с ониевыми *клозо*-додекаборатами [25]. Получение анионных комплексов Ag(I) из воды или ацетонитрила [17] проводили по аналогичным методикам, изложенным ранее для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

$$Cat_2[B_{12}H_{12}] + AgNO_3 \xrightarrow{CH_3CN} Cat[Ag[B_{12}H_{12}]]$$

(Cat – крупный органический катион, Cs^+)

Комплексы $Cat[M[B_{12}H_{12}]]$ можно выделить так же, как и в случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, только с крупными внешнесферными катионами: $R_nNH_{4-n}^+$ (R = Me, Et, Pr, Bu; n = 3, 4), Ph_4P^+, Ph_4As^+, $(NaPhCH_2)Ph_3P^+$ и катионами цезия в воде и ацетонитриле. В отличие от *клозо*-декаборатного аниона, диалкиламмониевые катионы и катионы K^+ недостаточно крупные для стабилизации комплексов $Cat[Ag[B_{12}H_{12}]]$.

В литературе [26] описаны анионные комплексы серебра(I) с *клозо*-додекаборатным анионом $\{NBzlEt_3[Ag[B_{12}H_{12}]\}_n$ и $NBzlEt_3[(AgL)_2Ag([B_{12}H_{12}])_2]$ (L – ацетонитрил), строение которых установлено методом РСА (рис. 5.2.14).



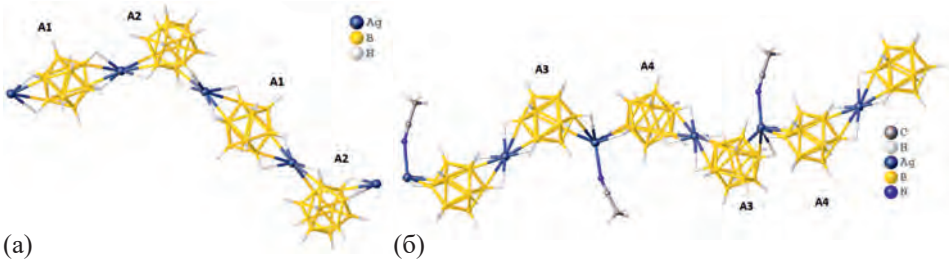
(а) (б)

Рис. 5.2.14. Строение цепочек $[AgB_{12}H_{12}]_n^-$ в комплексе $NBzlEt_3[AgB_{12}H_{12}]$ (а);
Строение $NBzlEt_3\{(AgL)_2Ag[B_{12}H_{12}]_2\}$ (L = MeCN): слои $[(AgL)_2Ag[B_{12}H_{12}]_2^-$ в плоскости *b/c* (б).

В представленных комплексных соединениях серебра $NBzlEt_3[Ag[B_{12}H_{12}]]$ и $NBzlEt_3[(AgL)_2Ag[B_{12}H_{12}]_2]$ анионы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ образуют трёхцентровые двухэлектронные связи AgHB с участием 6 или 7 *экзо*-полиэдрических атомов водорода (из 12) с образованием трёх двойных мостиковых связей «$(BH)_2Ag$» у каждого аниона, так что 3 атома серебра связаны с анионом. Расстояния Ag–H составляют широкий спектр значений от 1.93 до 2.64 Å со средними значениями 2.26 и 2.24 для $NBzlEt_3[Ag[B_{12}H_{12}]$ и $NBzlEt_3[(AgL)_2Ag[B_{12}H_{12}]_2]$, соответственно. Длины связей B–B находятся в обычном диапазоне значений 1.76–1.79 Å. Катионы серебра связаны с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ посредством «одинарных» или «двойных» мостиковых водородных связей с образованием цепей и слоёв, соответственно.

При взаимодействии $Cat_2[B_{12}H_{12}]$ с $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ в ацетонитриле выделены монокристаллы комплекса $\{Cat[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$ (Cat = $(CH_2Na\mathit{Ph})\mathit{Ph}_3P^+$), содержащего несимметричный фосфониевый катион [149] (рис. 5.2.15а). Интервал длин связей Ag-B(H) составляет 2.474(6)-2.580(6) Å. В координации атомов серебра участвуют BH-группы двух симметрически эквивалентных рёбер каждого икосаэдра: в анионе A1 – рёбра B(1)-B(2) и B(9)-B(12), в A2 – рёбра B(1)-B(2) и B(3)-B(7). Центросимметричный анион A1 обеспечивает линейность фрагментов цепи A2-Ag(1)-A1-Ag(1)-A2. В анионе A2 четыре координирующиеся вершины расположены компактно, они образуют две треугольные грани, что определяет резкий изгиб цепочки. Зигзагообразные цепочки образуют слои, между которыми располагаются катионы $(CH_2\mathit{Naph})\mathit{Ph}_3P^+$.

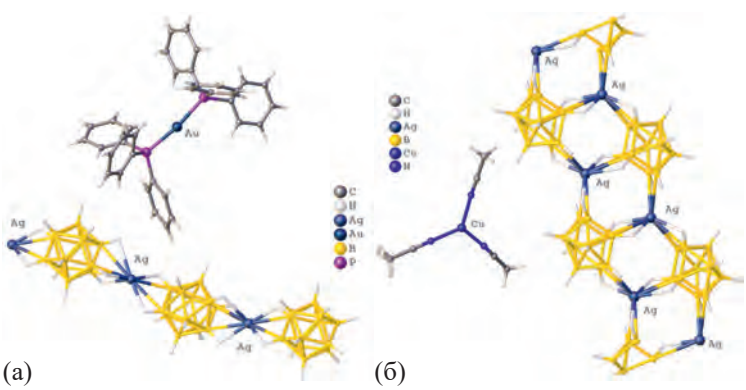
При проведении аналогичной реакции комплексообразования в ацетонитриле в присутствии трифторуксусной кислоты выделен комплекс $\{[(CH_2Naph)Ph_3P]_2[Ag_2[B_{12}H_{12}]_2(NCCH_3)]\}_n$ (рис. 5.2.15б). В окружение атомов Ag(1) и Ag(2) входят по две пары групп BH, связанных общим ребром, от двух симметрически неэквивалентных икосаэдров (A3 и A4). Атом Ag(1) связан также с атомом N(1) молекулы CH_3CN, что приводит к удлинению связей Ag(1)-B(H) (2.584(5)–2.861(4)Å) и Ag(1)-H(B) (2.00–2.56 Å) по сравнению с Ag(2)-B(H) (2.456(4)–2.815(3) Å) и Ag(2)-H(B) (1.80–2.54 Å).



(а) (б)

Рис. 5.2.15. Строение полимерной цепи в структуре $\{(CH_2NaPh)Ph_3P[Ag[B_{12}H_{12}]]\}_n$ (а) и $\{[(CH_2Naph)Ph_3P]_2[Ag_2[B_{12}H_{12}]_2(NCCH_3)]\}_n$ (б).

Описан комплекс **серебра(I)-золота(I)** $[Au(Ph_3P)_2][Ag[B_{12}H_{12}]]_n$, в котором в качестве катиона выступает катионный комплекс золота(I) $[Au(Ph_3P)_2]^+$ [27]. Комплекс получен при взаимодействии $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ с $[AuPh_3PCl]$ при соотношении $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: Au(I) = 1:1. Установлено, что комплекс построен из анионных цепочек $[Ag[B_{12}H_{12}]_n]^-$ и катионов $[Au(Ph_3P)_2]^+$ (рис. 5.2.16а). Атом Ag(1) координирует ребро B(1)–B(2) одного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и грань B(9) B(10)B(12) другого. Длины связей Ag–B(H) равны 2.498(11)– 2.738(11) Å. Координация атома Au(1) близка к линейной: угол P(1)AuP(2) 170.91(7)°; Au–P 2.338(2) и 2.341(2) Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.16. Фрагмент структуры $[Au(Ph_3P)_2][Ag[B_{12}H_{12}]]_n$ (а), Строение комплекса $\{[Cu(NCCH_3)_3][Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ (б).

Аналогичные анионные цепи получены в комплексе **меди(II)-серебра(I)** $\{[Cu_2(BPA)_2(OH)_2DMF]_2[Ag[B_{10}H_{10}]]_4 \cdot 10DMF\}_n$, строение которого представлено на рис. 5.1.47. Катионная часть комплекса представляет собой тетраядерный комплекс меди(II) $[Cu_2(BPA)_2(OH)_2DMF]^{2+}$, а анионная часть образована бесконечной полимерной цепью $[Ag[B_{12}H_{12}]]_n$.

Соединение **меди(I)-серебра(I)** $\{[Cu(NCCH_3)_3][Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ [28], полученное при взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]$ и $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ в ацетонитриле с добавлением трифторуксусной кислоты, также можно рассматривать как комплекс Ag(I) анионного типа Cat[M[$B_{10}H_{10}$]], где Cat = $[Cu(NCCH_3)_3]^+$.

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}] + [Ag_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN} \{[Cu(NCCH_3)_3][Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$$

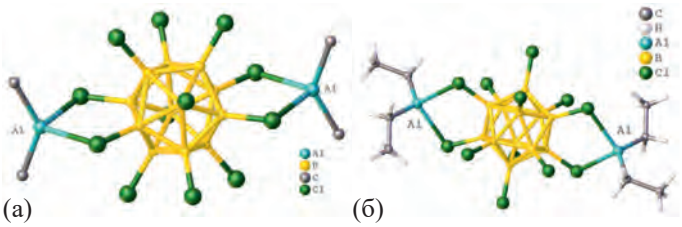
Методом РСА установлено, что кристаллы построены из анионных цепочек $[Ag[B_{10}H_{10}]]^-_n$ и комплексных катионов $[Cu(NCCH_3)_3]^+$ (рис. 5.2.16б). Координация трёх независимых анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к атому Ag^+ осуществляется двумя рёбрами при четырёхугольных гранях B(1)–B(2) и B(1A)–B(2A) (от двух анионов) и ребром, общим для двух четырёхугольных граней (B(5)–B(5A) от третьего полиэдрического аниона. Длины связей Ag–B(2), Ag–B(1) и Ag–B(5) составляют 2.547(7), 2.656(8) и 2.758(9) Å, соответственно. Плоское тригональное окружение атомов меди образуют атомы N молекул ацетонитрила. Два удлинённых контакта с группами B(4)–H(4) дополняют координацию атома металла до тригонально-бипирамидальной (Cu–B(H) 3.319(7), Cu–H(B) 2.40(7)Å, угол CuHB 141°), формируя слои.

Структура комплекса интересна тем, что в ней реализуется необычная геометрия *клозо*-декаборатного остова, который сильно искажён. Рёбра, участвующие в координации к металлу, укорочены до 1.57(2)–1.63(2) Å. Связи B(2)–B(5) и B(2A)–B(5A) разорваны (2.34(2) Å), фрагменты B(1)B(2) B(5A)B(5) и B(1A)B(2A)B(5)B(5A) уплощены (среднее отклонение четырех атомов от их общей плоскости 0.002 Å; перегиб 0.5°).

Комплексы металлов с внутрисферными кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 10, 12) и их производными и нейтральными органическими и неорганическими лигандами

Комплексы алюминия, галлия, индия

Получены комплексы **алюминия, галлия и индия** с **додекахлор-*клозо*-додекаборатным анионом** [29]. При взаимодействии трифенилкарбениевой соли $(Ph_3C)_2[B_{12}Cl_{12}]$ с Et_3Al, $Et_3Ga{\cdot}(OEt_2)$ и Et_3In в 1,2-дифторбензоле получены комплексы $[(Et_2Al)_2B_{12}Cl_{12}]$, $[[Et_2Ga(OEt_2)_2]_2[B_{12}Cl_{12}]]$ и $[(Et_2In)_2[B_{12}Cl_{12}]]$. Продукты охарактеризованы методами ЯМР (^1H, ^{11}B, ^{13}C), ИК- и КР-спектроскопии. Исследование симметричного валентного колебания металл-углерод (методом комбинационного рассеяния) звена $[Et_2E]^+$ в соединениях $[(Et_2E)_2]$ $B_{12}Cl_{12}]\}$ (E = Al, In) позволило предполагать линейную структуру для E = In и изогнутую структуру для E = Al. Последнее было подтверждено определением кристаллической структуры комплекса $[(Et_2Al)_2B_{12}Cl_{12}]$ (рис. 5.2.17). Реакция триэтильных соединений Et_3E (E = Al, In) и $Et_3Ga{\cdot}(OEt_2)$ протекает через отщепление β-гидрида и высвобождение этилена, тогда как Me_3Al реагирует с $(Ph_3C)_2[B_{12}Cl_{12}]$ с переносом метида. Образование $[(Me_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ доказано методами РСА и ЯМР-спектроскопии. В кристаллических структурах $[(Me_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ и $[(Et_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ атомы алюминия связаны с двумя атомами хлора, что приводит к искаженному тетраэдрическому окружению вокруг алюминия. Контакты алюминия и хлора длиннее типичной одинарной связи Al–Cl, но значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. В структуре $[(Me_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ расстояния: Al1–Cl1 2.4574(5), Al1–Cl2 2.3961(5), Al1–C1 1.9167(15), Al1–C2 1.9197(14) Å; в структуре $[(Et_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ расстояния Al1–Cl1 2.479(3), Al1–Cl2 2.490(3), Al1–C1 1.92(2), Al1–C3 1.915(11) Å. В обеих структурах атом алюминия координирует борный кластер двумя атомами хлора при противоположных ребрах кластера.



(а) (б)

Рис. 5.2.17. Строение комплексов алюминия $[(Me_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ (а) (атомы водорода не показаны), $[(Et_2Al)_2[B_{12}Cl_{12}]]$ (б).

Комплексы меди и серебра

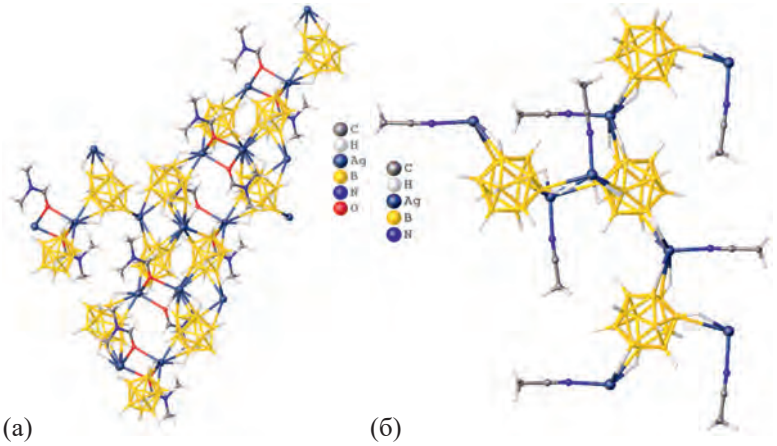
Наиболее обширной группой комплексных соединений с внутрисферными кластерными анионами бора являются комплексы серебра(I). Вероятно, это связано с соответствием мягкости кислоты Ag^+ и мягкости оснований - кластерных анионов бора по сравнению с другими металлами-кислотами по Пирсону.

В реакциях комплексообразования зачастую в качестве лигандов выступают молекулы растворителей, такие как вода, ацетонитрил, DMF. Строение комплексов с координированными молекулами растворителей и некоординированными бороводородными анионами и их производными описаны в разделе выше. В настоящем разделе описаны комплексы с координированными кластерами бора, молекулами растворителей и/или других органических лигандов.

Полимерные комплексы серебра(I) с нейтральными лигандами

Координационные полимеры с кластерными анионами бора и нейтральными лигандами образует только серебро, при этом образуются 1D, 2D или 3D полимеры. Подавляющее большинство комплексов имеют структуру бесконечных цепей.

Для ***клозо*-декаборатного аниона** получен комплекс серебра(I) с молекулами DMF состава $[Ag_2(DMF)[B_{10}H_{10}]]_n$ [30] (рис. 5.2.18а). *Клозо*-декаборатный анион, являясь полидентатным лигандом, в комплексе имеет большую координационную емкость. Восемь из десяти атомов бора участвуют в образовании трёхцентровых двухэлектронных связей AgHB. Участие такого количества атомов бора в координации приводит к существенному уширению полосы валентных колебаний B-H связей, относящихся к колебаниям связей $\nu(BH)_{МНВ}$. В соединении также присутствуют четыре типа атомов серебра, окружение которых образуют *клозо*-декаборатные анионы и молекулы диметилформамида, КЧ всех атомов серебра равно 4+2. Расстояния Ag–B, 2.46–2.70(1) Å; Ag–H, 1.88– 2.42 Å.



(а) (б)

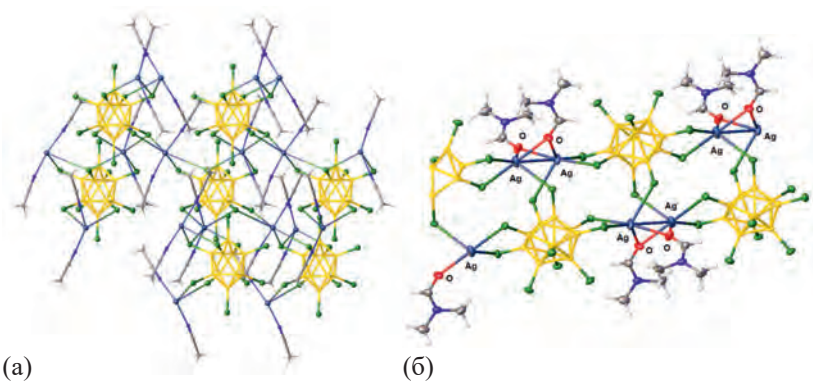
Рис. 5.2.18. Строение трёхмерных каркасов в $[Ag_2(DMF)[B_{10}H_{10}]]_n$ (а) и $[(AgCH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ (б).

Комплекс $[Ag(CH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]]$ [5.2.18б] с ***клозо*-додекаборатным анионом** получен при взаимодействии тетрабутиламмониевой соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, растворённой в CH_3CN, с водным раствором нитрата серебра. Строение соединения $[(AgCH_3CN)_2[B_{12}H_{12}]]$ представлено на рис. 5.83б. Строение соединения представляет собой трёхмерный каркас, расстояния Ag–B 2.582(3)–2.873(3) Å; Ag–H, 2.02(3)–2.26(4) Å.

Для **декахлор-*клозо*-декаборатного аниона** при проведении реакции комплексообразования серебра в ацетонитриле получен комплекс $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ [18].

$$K_2[B_{10}Cl_{10}] + 2AgNO_3 \xrightarrow{CH_3CN} [Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n + 2KNO_3\downarrow$$

Согласно данным РСА, атом серебра(I) координирует две молекулы растворителя и два аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с образованием координационного полиэдра AgN_2Cl_4. Каждый анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$координирован четырьмя атомами металла; в результате образуется трёхмерная каркасная структура (рис. 5.2.19а).



(а) (б)

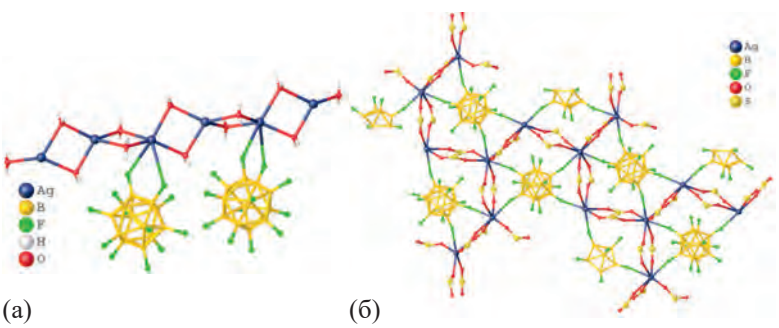
Рис. 5.2.19. Строение комплексов $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ (а) и $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ (б).

Проведение аналогичной реакции в диметилформамиде приводит к получению полимерного соединения $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ [18].

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + 2AgNO_3 \xrightarrow{DMF} [Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$$

Соединение $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ представляет собой координационный полимер, построенный из анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, атомов серебра(I) и координированных молекул DMF (рис. 5.2.19б). Два атома серебра(I) стянуты молекулами DMF, расстояние Ag–Ag в кристалле составляет 3.202 Å, длины связей Ag−B находятся в пределах 2.636−2.828 Å. Соединение было изучено методом КР-спектроскопии. Согласно полученным данным, авторы предполагают наличие в комплексе связи Ag–Ag.

Для **додекафтор-*клозо*-додекаборатного аниона** авторами [31] получены комплексы $[Ag_2(H_2O)_4[B_{12}F_{12}]]_n$ и $[Ag_2(SO_2)_6[B_{12}F_{12}]]_n$, строение которых установлено методом РСА. Комплексы получены при кристаллизации предварительно просушенного образца $[Ag_2(CH_3CN)_4][B_{12}F_{12}]_n$ в водном растворе и в растворе концентрированного SO_2 при –78°C, соответственно. Структура $[Ag_2(H_2O)_4[B_{12}F_{12}]]_n$ (рис. 5.2.20а) построена из бесконечных цепей, образованных атомами серебра, связанными между собой молекулами воды, которые выступают в роли мостиковых атомов. Координационная сфера атомов серебра дополняется атомами фтора бороводородного кластера 4 + 2. Расстояния Ag−O варьируют от 2.371(4) to 2.524(4) Å; расстояния Ag−F составляют 2.734(4)–2.751(4) Å.

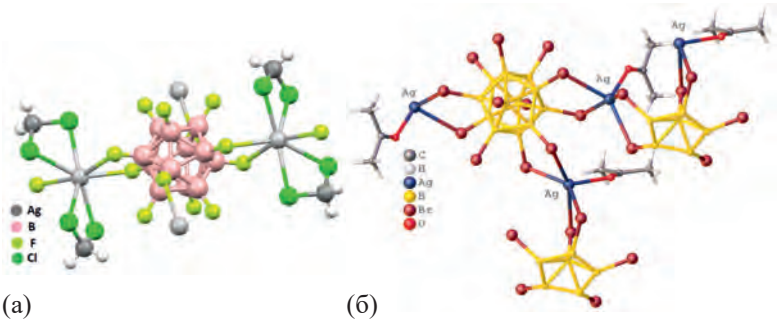


(а) (б)

Рис. 5.2.20. Строение комплексов $[Ag_2(H_2O)_4[B_{12}F_{12}]]_n$ (а) и $[Ag_2(SO_2)_6[B_{12}F_{12}]]_n$ (б).

Комплекс $[Ag_2(SO_2)_6[B_{12}F_{12}]]_n$ представляет собой 2D-полимер, строение слоя представлено на рис. 5.2.20б. Окружение каждого атома серебра образовано шестью атомами кислорода мостиковых молекул SO_2 и двумя атомами фтора бороводородного кластера. Расстояния Ag–F составляют 2.541(3) и 2.558(4) Å, расстояния Ag–O 2.526(5)−2.565(5) Å.

Авторы [32] изучали реакции комплексообразования серебра в дихлорметане в присутствии додекафтор-*клозо*-додекаборатного аниона и выделили комплекс $[(Ag_2(CH_2Cl_2)_2[B_{12}F_{12}]]_n$. Комплекс имеет структуру трёхмерного каркаса (рис. 5.2.21а). Координационное окружение атома серебра образовано четырьмя атомами хлора двух молекул дихлорметана и тремя атомами фтора от двух полиэдрических кластеров.



(а) (б)

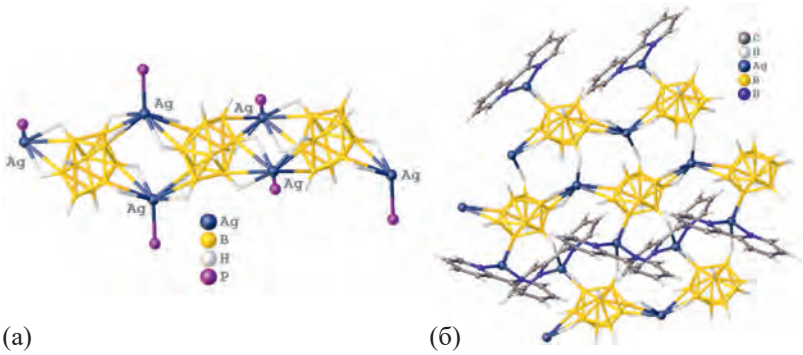
Рис. 5.2.21. Фрагмент структуры $[(Ag_2(CH_2Cl_2)_2[B_{12}F_{12}]]_n$ (а) и $[(Ag_2((CH_3)_2CO)_2[B_{12}Br_{12}]]_n$ (б).

Комплекс состава $[(Ag_2((CH_3)_2CO)_2[B_{12}Br_{12}]]_n$ с координированным **додекабром-*клозо*-додекаборатным анионом** получали при взаимодействии $Ag[CF_3SO_3]$ и $(NBzlEt_3)_2[B_{12}Br_{12}]$ в ацетоне в токе азота [26]. Продукт кристаллизовали в отсутствие света. Обнаружено, что вокруг катионов серебра образуется координационная сфера в виде квадратной пирамиды с атомами брома от двух анионов $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ в основании и лигандом L в вершине. Анионы $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ координируются к четырём катионам AgL^+ через два мостиковых атома брома (рис. 5.2.21б).

Комплекс серебра(I) с **декагидро-*клозо*-декаборатным анионом** и ***трифенилфосфином*** состава $[Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]_n$ получен при взаимодействии $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Ph_3P в ацетонитриле при температуре кипения [33].

$$[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + Ph_3P \xrightarrow{CH_3CN,\ t} [Ag_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]_n$$

В формировании полимерной цепочки комплекса (рис. 5.2.22а) участвуют атомы Ag(I), которые координируют анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ по апикальным B(1)-B(2), B(9)-B(10) и экваториальным B(3)-B(6), B(5)-B(8) рёбрам, при этом связь металла с лигандом осуществляется за счёт реализации трёхцентровых двухэлектронных связей (МНВ). Атомы Р двух молекул трифенилфосфина также входят во внутреннюю координационную сферу металла, КЧ атома серебра составляет 4+1. Длины связей Ag–B(H) находятся в интервалах 2.595(8)–2.704(8) и 2.749(7)-2.872(8)Å, Ag–H(B) 2.08-2.34 Å, угол AgHB составляет 95–113°.



(а) (б)

Рис. 5.2.22. Фрагмент структуры полимерных комплексов $[Ag_2(Ph_3P)_2B_{10}H_{10}]_n$ (а) (фенильные кольца не показаны) и полимерного комплекса $[Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_n$ (б).

При проведении реакций комплексообразования серебра(I) с **азагетероциклическими лигандами L** (L = Bipy, Phen, BPA) удобным реагентом является $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$, так как не содержит дополнительных катионов, которые могут привести к образованию побочных продуктов.

$$[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_n$$

При взаимодействии $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Bipy в ацетонитриле получен полимерный комплекс $[Ag_2(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_n$ [34], строение которого представлено на рис. 5.2.22б. Соединение построено из двойных цепей, образованных чередованием *клозо*-декаборатных анионов и атомов серебра, к каждому атому серебра координирована одна молекула бипиридила. Расстояния в структуре составляют Ag–B 2.526-2.781 Å, Ag-H 1.986–2.210 Å. В соединениях присутствует большое число связей AgHB с разными геометрическими параметрами (угол AgHB, расстояния Ag-H, Ag-B), что приводит к уширению и сглаживанию полосы $\nu(BH)_{МНВ}$.

В работе [34] получены аналогичные полимерные комплексы $\{[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]\}_n$ (L = Phen, BPA):

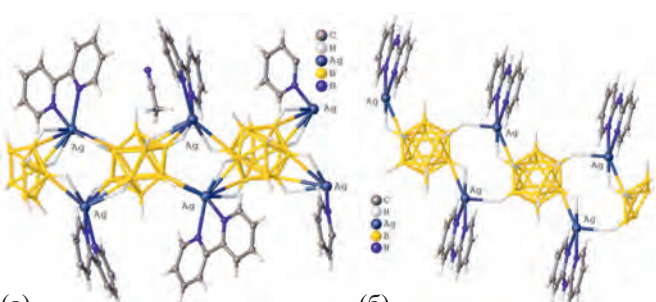
$$[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + L \xrightarrow{CH_3CN} [[Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]_n \text{ (L = BPA, Phen).}$$

При изучении реакций комплексообразования серебра(I) с **додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионо**м в присутствии азагетероциклических лигандов в органических растворителях получены комплексы $[Ag_2(bipy)_2[B_{12}H_{12}]]n{\cdot}2CH_3CN$ (рис. 5.2.23а) и $[Ag_2(phen)_2[B_{12}H_{12}]]_n{\cdot}DMF$ [35].

$\{Cat[Ag[B_{12}H_{12}]\}_n + L \rightarrow [Ag_2L_2[B_{12}H_{12}]]_n$,

$[Ag_2[B_{12}H_{12}]] + L \rightarrow [Ag_2L_2[B_{12}H_{12}]]_n$.

Согласно данным РСА, анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в полимерных цепях является мостиковым лигандом, координированным атомами серебра через рёбра или через ребро и вершину икосаэдра. Расстояния Ag–B(H) и Ag–H(B) в структурах $[Ag_2(bipy)_2[B_{12}H_{12}]]n{\cdot}2CH_3CN$ и $[Ag_2(phen)_2[B_{12}H_{12}]]_n{\cdot}DMF$ находятся в пределах 2.638(3)–3.074(3) и 1.90–2.80 Å, соответственно.



(а) (б)

Рис. 5.2.23. Строение координационных полимеров $[Ag_2(bipy)_2[B_{12}H_{12}]]n{\cdot}2CH_3CN$ (а) (показана одна молекула ацетонитрила) и $[Ag_2(BPA)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ (б).

При взаимодействии $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ или $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ с ***бипиридиламином*** BPA в ацетонитриле получен полимерный комплекс $[Ag_2(BPA)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ [36] аналогичного строения.

$$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + 1 \text{ или } 2 \text{ BPA} \xrightarrow{CH_3CN} \{Ag_2(BPA)_2[B_{12}H_{12}]\}_n$$
$$[Ag_2[B_{12}H_{12}]] + 2 \text{ или } 4 \text{ BPA}$$

Структура $[Ag_2(BPA)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ построена из центросимметричных комплексов [(BPA)Ag($B_{12}H_{12}$)Ag(BPA)], соединённых в цепочки, идущие вдоль оси *a* (рис. 5.2.23б). Атом Ag1 координирует атомы азота N1 и N2 лиганда BPA, группу B1-H1 *клозо*-додекаборатного аниона и атом H4 соседнего аниона. Длины связи Ag1–N составляют 2.288(3) и 2.320(3) Å. Атом серебра связан с группой B1-H1 через 3c2e связь (Ag1-B1, 2.544(4) Å; Ag1-H1, 1.87 Å; угол Ag1-H1-B1, 114º). Взаимодействие между соседними комплексами очевидно слабое: Ag1-H4 составляет 2,14 Å, угол Ag1-H4-B4 открытый 143º, а расстояние Ag1… B4 3.108 (4) Å слишком велико, чтобы считаться связью.

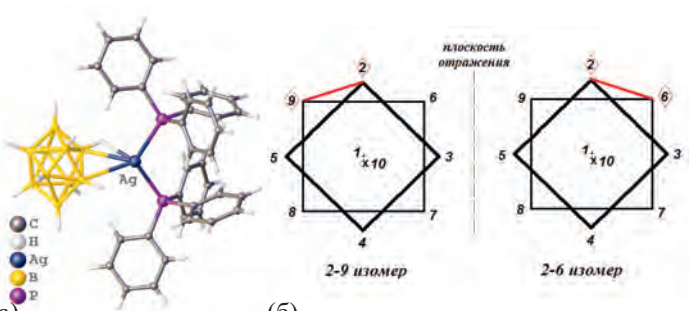
Моноядерные комплексы меди и серебра с нейтральными лигандами

При образовании моноядерных комплексных соединений с *клозо*-декаборатным анионом возможно проявление ***позиционной изомерии***, связанной с участием апикального или экваториального атома, ребра или грани в координации к металлу.

В реакции комплексообразования серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом в DMF в присутствии Ph_3P получен комплекс $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot 0.1H_2O$ [18, 37].

$$(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + [Ag(Ph_3P)_3NO_3] \xrightarrow{DMF} [Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$$

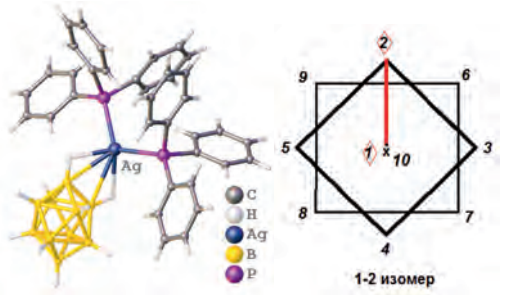
Полученное соединение построено из катионных комплексов серебра $[Ag(Ph_3P)_4]^+$, анионных моноядерных комплексов серебра $[Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]^-$ (рис. 5.2.24) и молекул растворителя. Кластерный анион бора координирован атомом металла по ребру B(2)–B(6), соединяющему два экваториальных пояса. Расстояния Ag–B составляют 2.646(6), 2.758(6). В силу геометрических особенностей при таком расположении атома серебра возможно существование двух энантиомеров с координацией по апикальному ребру 2-6 или 2-9 (рис. 5.2.24б). Сокристаллизация энантиомеров в случае их возникновения является отличительной особенностью кристаллов соединений с *клозо*-декаборатным анионом.



(а) (б)

Рис. 5.2.24. Строение анионной части соединения $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot 0.1H_2O$ (а) и схематическое изображение сокристаллизующихся энантиомеров.

При проведении реакции в ацетонитриле получен позиционный изомер $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ [37] с координацией бороводородного кластера по апикальному ребру 1–2 (рис. 5.2.25). Расстояния Ag–B 2.582(6), 2.756(6); Ag–H 2.282, 2.101 Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.25. Строение моноаниона $[1,2\text{-}Ag[2\text{-}B_{10}H_{10}](PPh_3)_2]^-$ (а), схематическое изображение изомера (б).

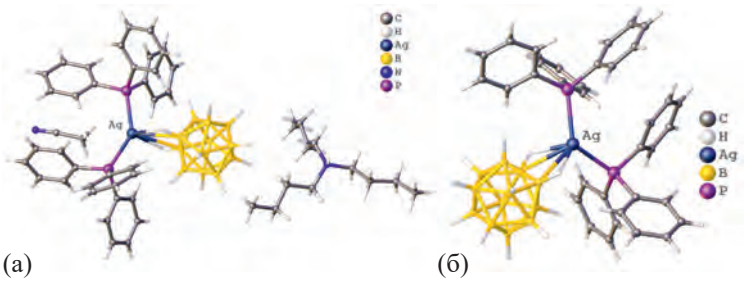
При рёберной координации борного кластера к одному атому металла возможно всего три расположения металла относительно борного кластера – по апикальному ребру (B1–B2), по экваториальному ребру (B2–B3) или по ребру, соединяющему два экваториальных пояса (B2–B6). Таким образом, в работе [37] удалось синтезировать и охарактеризовать два возможных изомера моноядерных комплексов с кластерным анионом бора ***при рёберной*** координации металла.

Для **додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона** $[B_{12}H_{12}]^-$ при изучении реакции комплексообразования серебра в присутствии трифенилфосфина получены соединения $(Bu_3NH)[Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$ и $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$, которые содержат моноядерный анионный комплекс серебра с трифенилфосфином $[Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]^-$ [38].

$$(Bu_3NH)[Ag[B_{12}H_{12}]] + 2Ph_3P \xrightarrow[CH_3CN,\ C_6H_6]{} (Bu_3NH)\,[Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$$

$$(Bu_3NH)[Ag[B_{12}H_{12}]]+[Ag(Ph_3P)_3NO_3] \xrightarrow[CH_3CN,\ DMF]{} [Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$$

В полученных анионных комплексах (рис. 5.2.26) связь Ag–B(H) составляет 2.653–2.808 Å, Ag–H(B) 2.16–2.29 Å, угол AgHB 102.2°–108.6°. Те же параметры для аналогичных комплексов серебра $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ равны Ag–B(H) 2.561(4)–2.617(4) Å, Ag–H(B) 1.97–2.29 Å, угол AgHB 109°–122°.



(а) (б)

Рис. 5.2.26. Строение моноядерных анионных комплексов серебра $(Bu_3NH)[Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 0.5CH_3CN$ (а) и $[Ag(Ph_3P)_4][Ag(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$ (б) (катионная часть не показана).

Отметим, что для моноядерных комплексов с *клозо*-додекаборатным анионом явление позиционной изомерии не наблюдается ввиду эквивалентности всех вершин и, следовательно, рёбер в борном кластере.

Биядерные комплексы меди и серебра с нейтральными лигандами. Среди комплексов меди и серебра с координированными нейтральными лигандами и кластерными анионами бора наиболее часто встречается координация бороводородного кластера по ребру полиэдра; имеются единичные примеры комплексов с координацией по вершине (точнее, по одной BH-группе), а также несколько примеров комплексов с граневой или рёберно-граневой координацией борного кластера.

Необычная геометрия *клозо*-декаборатного аниона реализуется в комплексе $[Cu_2(NCCH_3)_4][B_{10}H_{10}]$ (рис. 5.2.27), который был получен перекристаллизацией $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ из ацетонитрила в присутствии трифторуксусной кислоты [28].

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}]] \xrightarrow{CH_3CN,\ CF_3COOH} [Cu_2(NCCH_3)_4[B_{10}H_{10}]]$$

В полученном соединении анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется одним атомом Cu(I) по апикальному ребру B1-B2, а другим – по ребру, соединяющему два экваториальных пояса B3-B6, за счёт образования связей CuHB (Cu-B(H) 2.25(2)-2.29(2), Cu-H(B) 1.82-1.95 Å, CuHB 109°). Кроме того, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ существенно искажён со стороны вершин, не участвующих в координации к металлу. Апикальные рёбра противоположной вершины полиэдра сильно укорочены (1.50(2) и 1.55(2) Å), связь B4-B5 фактически разорвана (2.10(3) Å), а фрагмент B1-B4-B5-B8 уплощён (перегиб по линии B4-B5 составляет 13.6°). Следует отметить, что вышеописанный комплекс $\{[Cu(NCCH_3)_3][Ag[B_{10}H_{10}]]\}_n$ и $[Cu_2(NCCH_3)_4[B_{10}H_{10}]]$ являются единственными примерами комплексов с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ необычной геометрии – с двумя и одной четырёхугольными гранями, соответственно.

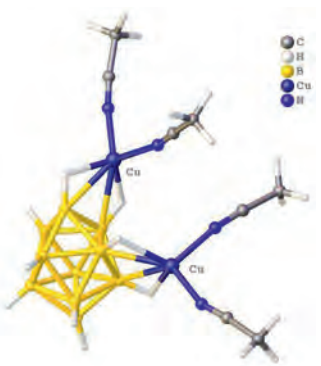


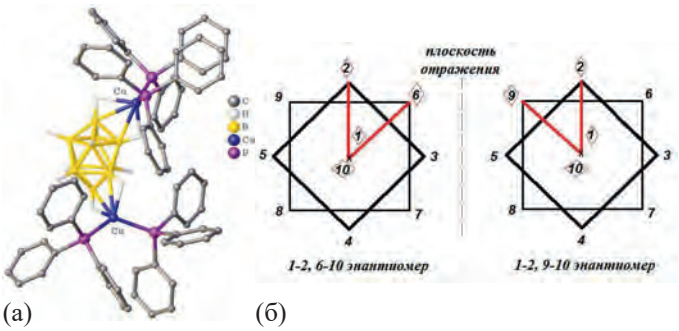
Рис. 5.2.27. Строение комплекса $[Cu_2(NCCH_3)_4[B_{10}H_{10}]]$

Проводимые систематические исследования координационной способности аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ показали, что варьирование условий реакций комплексообразования позволяет получать комплексные соединения различного строения, что

обусловлено изменением координации *клозо*-декаборатного аниона. При изучении реакций комплексообразования меди(I) и серебра(I) с нейтральными органическими лигандами получены биядерные комплексы меди(I) и серебра(I) общей формулы $[M_2L_4[B_{10}H_{10}]]$, где M = Cu(I), Ag(I); L = монодентатный лиганд. При этом объёмный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ может координироваться к двум атомам металла различными рёбрами. Учитывая геометрическое строение *клозо*-декаборатного аниона, в образование комплексов могут быть вовлечены как рёбра, находящиеся при апикальных вершинах полиэдра, так и рёбра экваториального пояса, а также рёбра, соединяющие два экваториальных пояса между собой. Участие тех или иных рёбер в координации к металлу приводит к возможности образования позиционных изомеров биядерных комплексов с кластерным анионом бора.

При реберной координации аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к двум атомам металла кластерный анион бора может координироваться любыми двумя рёбрами из 24. Всего возможно 276 вариантов перестановки двух рёбер, однако необходимо учитывать, что рёбра в кластере должны иметь минимальный порядковый номер. После правильной нумерации соединений многие из них будут повторяться, так что ввиду высокой симметрии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ теоретически возможно образование всего 25 различных изомеров, 17 из них при этом будут хиральны (т. е. имеют соответствующий зеркальный аналог).

Первая работа, где описаны зеркальные изомеры типа $[M_2L_4B_{10}H_{10}]$, опубликована Гиллом и Липпардом в 1975 г. [39]. В ней описано строение комплекса меди(I) $[Cu_2(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]\cdot CHCl_3$ (рис. 5.2.28а), который был получен при взаимодействии $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ с $[Cu(Ph_3P)_2Cl]$. В образующемся соединении кластерный анион бора координируется двумя атомам металла по апикальным ребрам 1-2 и 6-10, находящимися при разных апикальных вершинах. Геометрия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обусловливает наличие зеркального изомера этому комплексу, в котором координирующими рёбрами являются рёбра 1-2 и 9-10. Схематично строение обоих энантиомеров при описываемой координации кластерного аниона бора показано на рис. 5.2.28б. Фактически строение этих двух зеркальных изомеров напоминает фрагменты правовращающей и левовращающей спиралей: 1-2-6-10 и 1-2-9-10, соответственно. Окружение меди (I) образовано двумя BH-группами и атомами P двух молекул Ph_3P. Расстояния Cu–P и Cu–B составляют 2.28(1) и 2.30(2) Å, соответственно. Расстояние $Cu–H_a$ составляет 2.08(7) Å, что значительно больше расстояния $Cu–H_e$, равного 1.86(6) Å.



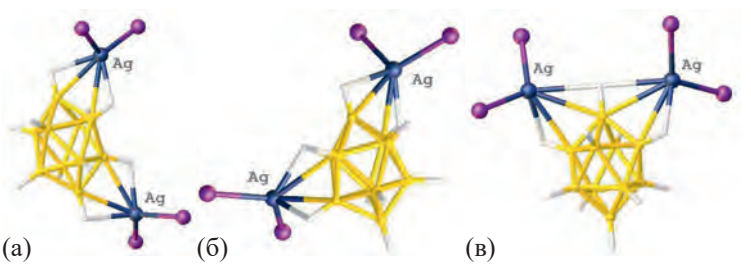
(а) (б)

Рис. 5.2.28. Строение 1-2, 6(9)-10 $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]\cdot CHCl_3$ (а) и схематичное изображение сокристаллизующихся энантиомеров (б).

Это же соединение 1-2, 6(9)-10 $[Cu(Ph_3P)_2]_2[B_{10}H_{10}]\cdot CH_3CN$ (другой сольват) было получено при взаимодействии $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ с $[CuCl(Ph_3P)_3]$ в ацетонитриле [40]. Расстояния Cu–B находятся в интервале 2.260(9)–2.317(9) Å. Расстояния Cu–H составляют 1.78–2.05 Å, углы CuHB находятся в интервале 109–122°.

Систематическое исследование процесса комплексообразования меди(I) и серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом и Ph_3P, проводимое в различных условиях, позволило более детально рассмотреть этот вид изомерии. Синтезированы и охарактеризованы методом РСА три позиционных изомера $[Ag(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [40, 41]. Рентгеноструктурные исследования показали, что во всех соединениях ftom Ag(I) находится в квази-тетраэдрическом окружении, образованном ребром *клозо*-декаборатного аниона и двумя атомами P от двух молекул Ph_3P. Особенности строения комплексов проявляются во взаимном расположении металла-комплексообразователя относительно *клозо*-декаборатного аниона.

При взаимодействии $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Ph_3P в ацетонитриле синтезирован комплекс 1-2, 6(9)-10 $[Ag(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [40], строение которого аналогично вышеописанному комплексу меди 1-2, 6(9)-10 $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Ph_3P в ацетонитриле синтезирован комплекс 1-2, 6(9)-10 $[Ag(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [40], строение которого аналогично вышеописанному комплексу меди 1-2, 6(9)-10 $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$. В соединении координация аниона реализуется по апикальным рёбрам при разных апикальных вершинах (рис. 5.2.29а). Длины связей Ag–B(H) находятся в интервале 2.561(4)-2.617(4) Å, расстояния Ag-H(B) составляют 1.97-2.29 Å, соответственно, углы AgHB равны 109-122°.



(а) (б) (в)

Рис. 5.2.29. Строение изомеров $[Ag(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]$: (а) 1-2, 6-10; (б) 1-2, 3-7; (в) 1-2, 1-4. Фенильные кольца не показаны.

При проведении реакции $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ с Ph_3P в присутствии ТФУ получен комплекс 1-2, 3-7 и 1-2, 5-8 $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [41], в котором координация *клозо*-декаборатного аниона к металлу осуществляется по апикальному B1-B2 ребру и ребру, соединяющему два экваториальных пояса (рис. 5.2.29б). При этом в кристалле наблюдается сокристаллизация энантиомеров 1-2, 3-7 и 1-2, 5-8 (рис. 5.2.30). Длины связей Ag–B(H) в комплексе находятся в интервале 2.51–2.80 Å, Ag-H(B) 2.06–2.34 Å, углы AgHB составляют 103°–112°. Комплекс является одним из немногих примеров с координацией аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в том числе и по ребру, соединяющему два экваториальных пояса.

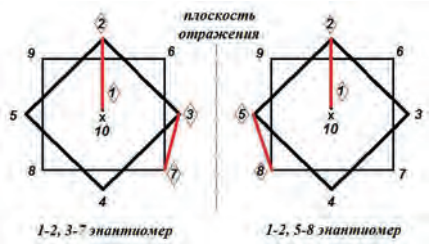


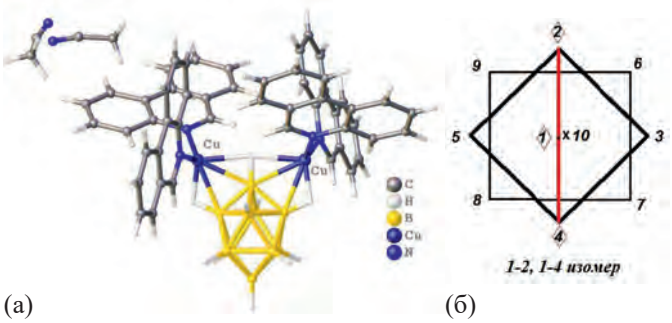
Рис. 5.2.30. Схематическое изображение 1-2, 3-7 и 1-2, 5-8 энантиомеров, сокристаллизующихся в комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_4B_{10}H_{10}]$.

При использовании в качестве исходного реагента ониевых солей ундекагидродекаборатного аниона был получен комплекс 1-2, 1-4 $[Ag(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$ [40], в котором координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ осуществляется по апикальным рёбрам B1-B2 и B1-B4 при одной апикальной вершине борного полиэдра (рис. 5.2.29в). Длины связей Ag-B(H) в комплексе находятся в интервале 2.642(3)-2.783(4) Å, Ag-H(B) 2.12-2.55 Å, углы AgHB составляют 118°. Кластерный анион бора несколько искажён: связь B(2)-B(3) увеличена 1.947(10)Å, связь B(5)-B(6) сильно укорочена 1.543(9) Å.

Изомер 1-2, 1-4 получен для комплекса меди(I) с ***фенантридином*** $[Cu_2(5NPhen)_4B_{10}H_{10}]$, который выделен при взаимодействии соли протонированного аниона $[CatB_{10}H_{11}]$ с CuCl и лигандом [42].

$$Cat[B_{10}H_{11}] + 2CuCl + 4(5NPhen) \xrightarrow{CH_3CN} \text{1-2, 1-4 } [Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]$$

В комплексе 1-2, 1-4 $[Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]\cdot 0.85CH_3CN$ (рис. 5.2.31а) наблюдается координация аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ рёбрами B(1)-B(2) и B(1)-B(4), имеющим общую апикальную вершину B(1). Связь атомов Cu(I) с апикальным атомом B(1) (2.316(3) и 2.313(3) Å) существенно длиннее связей с экваториальными атомами бора (2.215(4) и 2.245(4) Å). Схематичное изображение изомера 1-2, 1-4 представлено на рис. 5.2.31б.

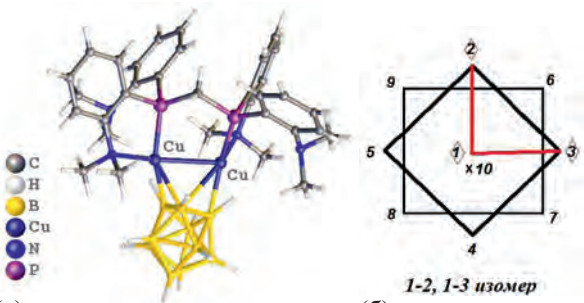


(а) (б)

Рис. 5.2.31. Строение комплекса 1-2, 1-4 $[Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]\cdot 0.85CH_3CN$ (а) и схематическое строение 1-2, 1-4 позиционного изомера (б).

Ещё один позиционный изомер комплексов $[M_2Lx[B_{10}H_{10}]]$ описан в литературе для тетрадентатного лиганда *dmapm* = (1,1-бис{ди-(о-N,N-диметиланилинил)фосфино}метан). Комплекс $[Cu_2[B_{10}H_{10}](dmapm)]\cdot CH_3CN$ получен

при взаимодействии дистанна-*клозо*-декабората $[Et_4N][Sn_2B_{10}H_{10}]$ с биядерным ацетонитрильным аддуктом $[Cu_2(CH_3CN)_2(dmapm)][BF_4]_2$ (рис. 5.2.32а) [43]. В полученном соединении *клозо*-декаборатный анион координируется атомами меди(I) по апикальным рёбрам 1-2 и 1-3 (рис. 5.2.32б), образуя относительно короткие контакты Cu…Cu (2.6631(5) Å). Расстояния Cu1–B2 и Cu2–B3 составляют 2.214(3) и 2.201(3) соответственно, углы CuHB1 и CuHB2 составляют около 100°. Вероятно, вершина B1 также участвует в координации к металлу, расстояния Cu1–B1 и Cu2–B1 равны 2.227(3) и 2.541(3) Å соответственно.



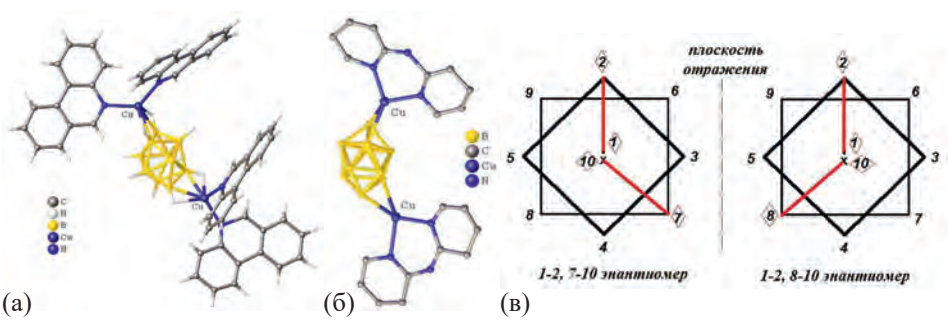
(а) (б)

Рис. 5.2.32. Строение комплекса $[Cu_2[B_{10}H_{10}](dmapm)]\cdot CH_3CN$ (а) и схематическое строение 1-2, 1-3 изомера (б).

Последним на настоящий момент в ряду описываемых позиционных изомеров с рёберной координацией *клозо*-декаборатного аниона является комплекс 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(5NPhen)_4B_{10}H_{10}]$, полученный в результате реакции комплексообразования $[Cu_2B_{10}H_{10}]$ с фенантридином в ацетонитриле [42].

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + 4(5NPhen) \xrightarrow{CH_3CN} \text{1-2, 7(8)-10 } [Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]$$

В комплексе 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]\cdot 2CH_3CN$ (рис. 5.2.33а) *клозо*-декаборатный анион координируется апикальными рёбрами B1-B2 и B8-B10 (или B7–B10) при противоположных апикальных вершинах полиэдра. При этом наблюдается сокристаллизация энантиомеров (рис. 5.2.33в). Связи Cu–B(H) с апикальными атомами бора обоих рёбер немного короче связей с экваториальными атомами (Cu(1)-B 2.219(4) и 2.244(4) Å; Cu(2)-B 2.253(4) и 2.280(4) Å).



(а) (б) (в)

Рис. 5.2.33в. Строение комплексов $[Cu_2(5NPhen)_4[B_{10}H_{10}]]\cdot 2CH_3CN$ (а) и $[Cu_2(BPA)_2B_{10}H_{10}]$ (б) (атомы водорода не показаны); (в) схематическое строение сокристаллизующихся 1-2, 7-10 и 1-2, 8-10 энантиомеров.

Условия реакции получения 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(5NPhen)_4B_{10}H_{10}]$ аналогичны синтезу комплексов меди(I) и серебра(I) с положением металлов по рёбрам 1-2, 6(9)-10.

Координация по рёбрам 1-2, 7(8)-10 обнаружена в комплексе $[Cu_2(BPA)_2B_{10}H_{10}]$, который получен при взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с ***2,2′-бипиридиламином*** BPA в ацетонитриле на холоду в атмосфере азота [44]. На рис. 5.2.33б представлена модель строения комплекса $[Cu_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$.

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + 2\ BPA \xrightarrow{CH_3CN,\ атмосфера\ азота} [Cu_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$$

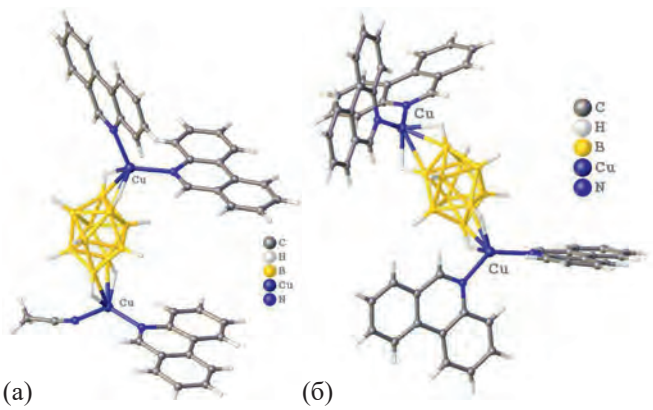
При изучении ступенчатого процесса замещения лигандов в комплексе $[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]]$ для ***фенантридина*** выделены комплексы 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(CH_3CN)(5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]]$ и 1-2, 7(8)-10 $[Cu_2(CH_3CN)(5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]]\cdot 5Nphen$ [45]. Комплексы получали в результате гетерофазной реакции в ацетонитриле при варьировании соотношения металл : лиганд.

$$[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]]_{тв} + 3\ 5NPhen \xrightarrow{CH_3CN} [Cu_2(CH_3CN)(5NPhen)_3[B_{10}H_{10}]]$$

$$[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]]_{тв} + 5\ 5NPhen \xrightarrow{CH_3CN} [Cu_2(5Nphen)_4[B_{10}H_{10}]]\ Ч\ 5Nphen$$

В комплексе $[Cu_2(CH_3CN)(5NPhen)_3[B_{10}H_{10}]]$ самая короткая связь Cu(2)–N(4) с молекулой CH_3CN составляет 1.970(6) Å; связь Cu(2)–N(3) с молекулой 5Nphen (1.993(5) Å) короче аналогичных связей, образованных атомом Cu(1) (2.030 и 2.046 (5) Å соответственно). Связи между атомом Cu(1) и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (Cu–B) 2.030 и 2.046 (5) Å, напротив, короче аналогичных связей, образованных атомом Cu(2) (2.294 и 2.305(8) Å).

В полученных биядерных комплексах меди(I) кластерный анион координирован атомом меди по апикальным рёбрам при разных вершинах, при этом в кристаллах наблюдается сокристаллизация энантиомеров 1-2, 7-10 и 1-2, 8-10 (рис. 5.2.34).



(а) (б)

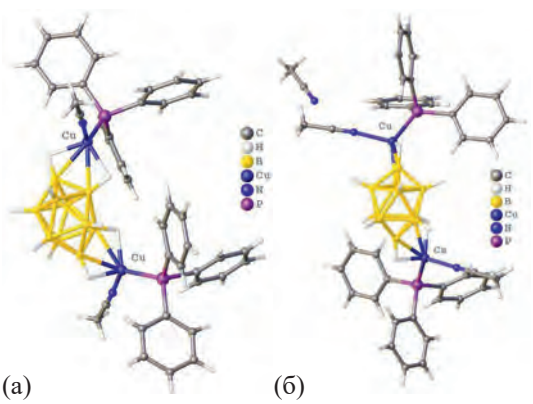
Рис. 5.2.34. Строение комплексов 1-2, 7-10 $[Cu_2(CH_3CN)(5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]]$ (а) и 1-2, 7-10 $[Cu_2(CH_3CN)(5Nphen)_3[B_{10}H_{10}]]\cdot 5Nphen$ (б) (молекула сокристаллизованного лиганда не показана).

При изучении ступенчатого процесса замещения лигандов в комплексе $[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]]$ с ***трифенилфосфином*** получен комплекс $[Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ [45]. В случае проведения реакции в растворе выделен сольват $[Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot CH_3CN$, а при проведении реакции гетерофазно получен тот же комплекс, не содержащий молекулы растворителей.

$$[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{10}H_{10}]]_{тв} + 2\ Ph_3P \xrightarrow{CH_3CN} [Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$$

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}]]_n + 2\ Ph_3P \xrightarrow{CH_3CN} [Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot CH_3CN$$

Строение обоих комплексов показано на рис. 5.2.35. Координационное окружение атомов меди образуют атом азота молекулы ацетонитрила, атом фосфора молекулы трифенилфосфина и апикальное ребро борного кластера. В обоих комплексах бороводородный кластер координирован атомом металла по рёбрам 1-2 и 6(9)-10 (наблюдается сокристаллизация соответствующих энантиомеров). 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) Å, соответственно.



(а) (б)

Рис. 5.2.35. Строение комплексов 1-2, 6-10 $[Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ (а) и 1-2, 6-10 $[Cu_2(CH_3CN)_2(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot CH_3CN$ (б).

В ходе реакции комплексообразования серебра(I) с ***2,2'-бипиридиламином*** в ДМФА [34] получены биядерные комплексы серебра(I) с мостиковым *клозо*-декаборатным анионом и концевыми лигандами L.

$$[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + 2L \xrightarrow{DMF} [Ag_2L_2[B_{10}H_{10}]]\ (L = Phen, Bipy, BPA)$$

В ИК-спектрах комплексов присутствуют две полосы с выраженными максимумами, полоса некоординированных BH-групп ν(BH) с максимумом около 2490 $см^{-1}$ и полоса $\nu(BH)_{МНВ}$ с максимумом около 2350 $см^{-1}$. По данным РСА, комплекс $[Ag_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot 2DMF$ представляет собой биядерный комплекс, в котором атомы металла координируют кластерный анион бора по ребрам 1-2, 7(8)-10 (в кристалле присутствуют соответствующие энантиомеры) (рис. 5.2.36). Структура содержит две молекулы диметилформамида. Расстояния в структуре составляют Ag–B 2.382–2.490 Å, Ag–H 1.982–2.055 Å.

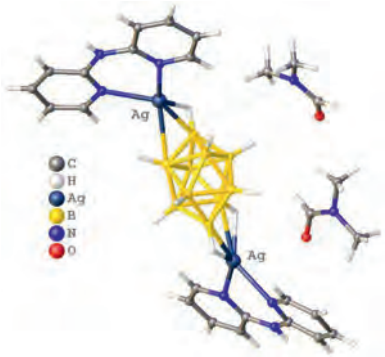


Рис. 5.2.36. Строение 1-2, 7-10 $[Ag_2(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot 2DMF$.

Изучение строения биядерных комплексных соединений меди(I) и серебра(I) показало, что в реакциях комплексообразования в присутствии нейтральных органических лигандов в ацетонитриле можно получать целый ряд биядерных комплексов общей формулы $[M_2L_4B_{10}H_{10}]$ (M = Cu, Ag; L = 5NPhen, Ph_3P, BPA). При этом объёмный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ может координироваться к двум атомам металла различными рёбрами. Учитывая геометрическое строение *клозо*-декаборатного аниона, в образование комплексов могут быть вовлечены как ребра, находящиеся при апикальных вершинах полиэдра, так и рёбра, соединяющие два экваториальных пояса между собой, что приводит к возможности образования позиционных изомеров биядерных комплексов с кластерным анионом бора $[M_2L_x[B_{10}H_{10}]]$ (x = 2 или 4). Независимо от типа координирующих рёбер борного полиэдра (апикальные, экваториальные) окружение металла-комплексообразователя остаётся неизменным: атом металла находится в тетраэдрическом окружении, образованном ребром борного кластера и двумя атомами азота или фосфора молекул органического лиганда.

Следует подчеркнуть, что во всех случаях, когда образуются энантиомеры, они не могут быть разделены синтетически; энантиомеры одновременно образуются в реакционной смеси и сокристаллизуются в кристалле. В свою очередь, каждый позиционный изомер выделяется селективно и с высоким выходом.

Анализируя зависимость строения комплексов меди(I) и серебра(I) с моно- и бидентатными лигандами Ph_3P, 5NPhen и BPA от условий проведения реакций комплексообразования, можно отметить, что реакции, которые проводили в ацетонитриле при использовании солей $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, приводят к получению изомеров 1-2, 6(9)-10 или 1-2, 7(8)-10. Из солей протонированного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ образуется 1-2, 1-4 изомер; при проведении реакции в присутствии трифторуксусной кислоты координация *клозо*-декаборатного аниона реализуется по рёбрам 1-2, 3-7 (5-8). Отметим, что при образовании 1-2, 7(8)-10 и 1-2, 6(9)-10 изомеров при проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле в присутствии объёмных лигандов (BPA, Ph_3P, 5NPhen) оба атома металла максимально удалены друг от друга и расположены центросимметрично при апикальных рёбрах разных апикальных вершин.

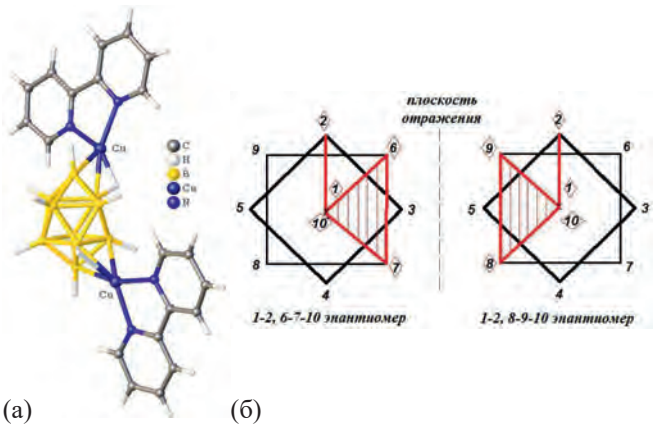
Представленные экспериментальные результаты коррелируют с расчётами, проведёнными для нейтрального бороводородного кластера $[B_{10}H_{12}]$ [46], который можно рассматривать как модель комплекса $[M_2B_{10}H_{10}]$, т. к. фактически он представляет собой дважды протонированный декагидро-*клозо*-декаборатный анион $H_2[B_{10}H_{10}]$.

В позиционных изомерах комплексов $[M_2L_xB_{10}H_{10}]$ (x = 2 или 4) наблюдается рёберная координация *клозо*-декаборатного аниона двумя атомами металла по двум рёбрам, апикальному и/или ребру, соединяющему два экваториальных пояса. Тем не менее рентгеноструктурные исследования солей аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ [47–48], проведённые при низкой температуре, показывают, что дополнительный атом водорода H* в анионе $[B_{10}H_{11}]^-$ находится над гранью BBB борного кластера. Расчёты дипротонированного кластера $[B_{10}H_{12}]$ [46] также указывают на приблизительно равную по энергии рёберную и граневую координацию *клозо*-декаборатного аниона с двумя акцепторами (протонами). Изучение реакций комплексообразования меди(I) и серебра(I) с *клозо*-декаборатным анионом в присутствии нейтральных органических лигандов показывает, что в комплексах возможно расположение металла над треугольной гранью борного остова, а также реализация рёберно-граневой координации борного кластера.

При взаимодействии $[Cu_2[B_{10}H_{10}]]$ с бидентатными лигандами ***Bipy и Phen*** в ацетонитриле получены комплексы меди(I) $[Cu_2L_2[B_{10}H_{10}]]$ (L = Bipy [49], L = Phen [50]), в которых наблюдается граневая или рёберно-граневая координация *клозо*-декаборатного аниона.

$$[Cu_2[B_{10}H_{10}]] + 2L \xrightarrow{CH_3CN} [Cu_2L_2B_{10}H_{10}] \text{ (L = Bipy, L = Phen)}$$

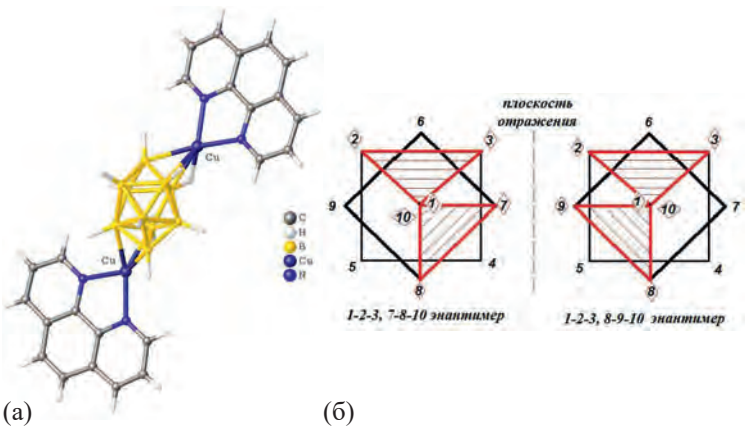
В комплексе $[Cu_2(Bipy)_2B_{10}H_{10}]$ [50] (рис. 5.2.37) атомы меди координируют *клозо*-декаборатный анион по апикальному ребру B1-B2 и грани при противоположной апикальной вершине. При этом в кристалле сокристаллизуются энантиомеры с координирующими гранями 6-7-10 и 8-9-10. Расстояния Cu–B составляют 2.156(7), 2.247(7) и 2.256(7) Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.37. Строение 1-2, 6-7-10 $[Cu_2(Bipy)_2B_{10}H_{10}]$ (а) и схематическое изображение сокристаллизующихся 1-2, 6-7-10 и 1-2, 8-9-10) энантиомеров с рёберно-граневой координацией клозо-декаборатного аниона (б).

Комплекс $[Cu_2(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$ [49] центросимметричный; два атома меди кристаллографически эквивалентны (рис. 5.2.38). *Клозо*-декаборатный анион в комплексе $[Cu_2(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$ координирован атомами меди по двум апикальным граням: 1-2-3 и противоположной гранью 7-8-10 или 8-9-10; в кристалле сокристаллизуются энантиомеры. Расстояния Cu–B с гранью BBB составляют 2.269(5), 2.119(5) и 2.497(6) Å, соответствующие расстояния Cu–H равны 2.27, 1.81 и 2.53 Å.



(а) (б)

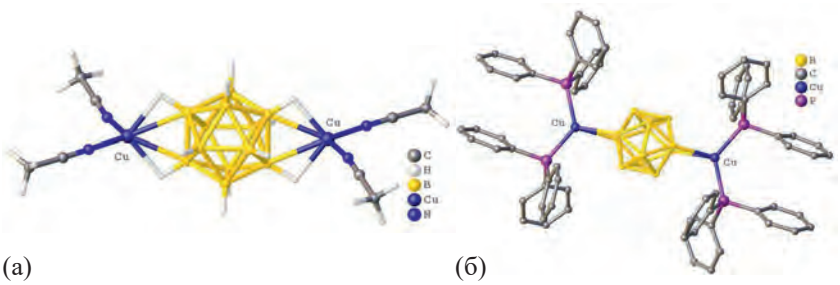
Рис. 5.2.38. Строение 1-2-3, 8-9-10 $[Cu_2(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$ (а) и схематическое изображение сокристаллизующихся 1-2-3, 7(9)-8-10 энантиомеров с граневой координацией *клозо*-декаборатного аниона (б).

К*лозо*-декаборатные анионы во всех представленных комплексах с рёберной и граневой координацией присоеденены через трёхцентровые двухэлектронные связи (МНВ), в которые вовлечены все три атома, а именно атомы бора, водорода и металла. Угол МНВ составляет ~120°. Образование трёхцентровых двухэлектронных связей (МНВ) отчётливо идентифицируется методом ИК-спектроскопии.

Анализ строения полимерных и биядерных комплексных соединений с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом показал, что с учётом геометрических характеристик кластерный анион бора способен координироваться к металлу-комплексообразователю по-разному, что обусловливает возможность образования большого числа изомерных соединений. Полученные медом РСА данные позволяют выделять рёберные и граневые изомеры, где координация кластерных анионов бора осуществляется по ребру или грани полиэдра соответственно, а также в соединениях может наблюдаться рёберно-граневая координация. Среди изомеров биядерных комплексов $[M_2L_4[B_{10}H_{10}]]$ получен ряд соединений, в которых кластерный анион бора координирован по апикальным рёбрам и рёбрам, соединяющим экваториальные пояса с координацией борного кластера: 1-2, 1-4; 1-2, 6-10 (9-10); 1-2, 3-7 (5-8) (в скобках указаны соответствующие энантиомеры).

Для ***клозо*-додекаборатного аниона** описано несколько примеров биядерных комплексов меди и серебра. Биядерный комплекс с молекулами ***ацетонитрила*** в качестве лигандов $[Cu_2(NCCH_3)_4[B_{12}H_{12}]]$ получен нейтрализацией кислоты $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ оксидом Cu_2O при соотношении 1 : 1 и пере-

кристаллизацией полученного комплекса в ацетонитриле (рис. 5.2.39а) [25]. *Клозо*-додекаборатный анион в центросимметричном дискретном комплексе координирован к двум атомам меди(I) двумя противоположными рёбрами полиэдра с образованием 3c2e связи MHB. Расстояния Cu–B 2.228 и 2.351 Å.



(а) (б)

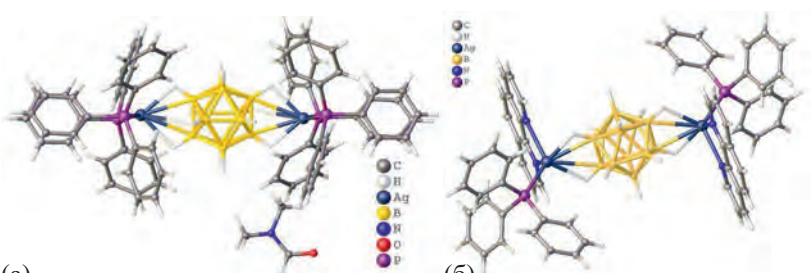
Рис. 5.2.39. Строение центросимметричных комплексов $[Cu_2(NCCH_3)_4[B_{12}H_{12}]]$ (а) и $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]$ (б) (атомы водорода не показаны).

Строение комплекса меди с ***трифенилфосфином*** $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]$ [51] (рис. 5.2.39б) совпадает с вышеописанным комплексом $[Cu_2(CH_3CN)_4[B_{12}H_{12}]]$. Анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в комплексе связан с металлом связями MHB при противоположных рёбрах кластера, расстояния Cu–B составляют 2.392 и 2.387 Å, Cu–H равны 1.82 и 1.88 Å.

При использовании в качестве исходных реагентов $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ и нейтрального лиганда выделен биядерный комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]\cdot DMF$ [38].

$$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + Ph_3P \xrightarrow{CH_3CN,\ DMF} [Ag_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]$$

Строение комплекса аналогично вышеописанным центросимметричным комплексам (рис. 5.2.40а). Расстояния Ag–B в структура равны 2.6930(17) и 2.676 Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.40. Строение комплексов серебра(I) $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]\cdot DMF$ (а) и $[Ag(Ph_3P)_2(phen)_2[B_{12}H_{12}]$ (б).

При использовании в качестве исходных реагентов $Cs[Ag[B_{12}H_{12}]]$ и проведении реакции в присутствии одновременно ***трифенилфосфина и азагетероциклического лиганда Bipy или Phen*** выделены биядерные комплексы с ***клозо*-додекаборатным анионом** состава $[Ag(Ph_3P)_2(phen)_2[B_{12}H_{12}]]$ и $[Ag(Ph_3P)_2(bipy)_2[B_{12}H_{12}]]\cdot 0.5CH_3CN$ [38].

$$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + 2\ Ph_3P + 2\ L \xrightarrow{CH_3CN,\ DMF} [Ag(Ph_3P)_2L_2[B_{12}H_{12}]]$$

(L = Bipy, Phen)

В аналогичном комплексе $[Ag(Ph_3P)_2(Phen)_2[B_{12}H_{12}]]$ (рис. 5.2.40б) координационное окружение центрального атома образовано атомом фосфора молекулы Ph_3P, двумя атомами азота молекулы Phen и двумя BH-группами аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, который действует как мостиковый лиганд. Одна из двух связей 3c2e (AgHB) значительно удлинена по сравнению с $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]\cdot DMF$: длины связей Ag–B составляют 2.7356(15) и 2.8485(16) Å, длины связей Ag–H составляют 2.16(2) и 2.36(2) Å.

В комплексе с бипиридилом $[Ag(Ph_3P)_2(bipy)_2[B_{12}H_{12}]]\cdot 0.5CH_3CN$ из четырёх возможных связей 3c2e (для двух атомов Ag) реализуется только одна связь AgHB; Ag1–B1 2.843(3) Å, Ag1–H1 2.05 Å, угол Ag1H1B1 126°. Второй атом серебра координирует анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ через атом H12A (Ag2–B12 3.153 Å, Ag2–H12A 2.15 Å, угол Ag2H12AB12 149°).

В работе [31] описан аналогичный комплекс серебра с ***трифенилфосфином и 2,2'-бипиридиламином*** $[Ag_2(Ph_3P)_2(BPA)_2[B_{12}H_{12}]]$. Комплекс получен при взаимодействии комплекса серебра с *клозо*-додекаборатным анионом и свободных лигандов в органических растворителях.

$$Cs[Ag[B_{12}H_{12}]] + 2\ Ph_3P + 2\ BPA \xrightarrow{CH_3CN,\ DMF} [Ag(Ph_3P)_2(Phen)_2[B_{12}H_{12}]]$$

$$[Ag_2[B_{12}H_{12}]] + 2\ Ph_3P + 2\ BPA \xrightarrow{CH_3CN,\ DMF} [Ag(Ph_3P)_2(Phen)_2[B_{12}H_{12}]]$$

Соединение состоит из центросимметричных биядерных комплексов $[(BPA)(PPh_3)Ag(B_{12}H_{12})Ag(BPA)(PPh_3)]$. Атомы N1 и N2 молекулы BPA и атом P1 молекулы PPh_3 образуют прочные связи с атомом Ag1 (Ag1–N. 2.356(2) и 2.369(3) Å; Ag1–P1. 2.3963(7) Å). Тригональная координация Ag1 дополняется двумя слабыми связями с группами B1–H1 и B2–H2 *клозо*-додекаборатного аниона (Ag1…B1 2.831(3); Ag1… H1 2.32(3) Å; угол Ag1H1B1 104(2)º; Ag1…B2 2.886(3); Ag1…H2 2.43(3) Å; угол Ag1H2B2 103.0(19)º).

Целый ряд биядерных комплексных соединений серебра(I) с ***трифенилфосфином*** был получен для **октадекагидро-эйкозаборатного аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$**. Этот димерный анион может существовать в виде трёх изомерных форм: [*цис*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$, [*транс*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ и [*изо*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$. Строение димерных анионов и их взаимные превращения в растворе ацетонитрила, описанные в [179, 180, 181, 182], представлены на рис. 5.2.41.

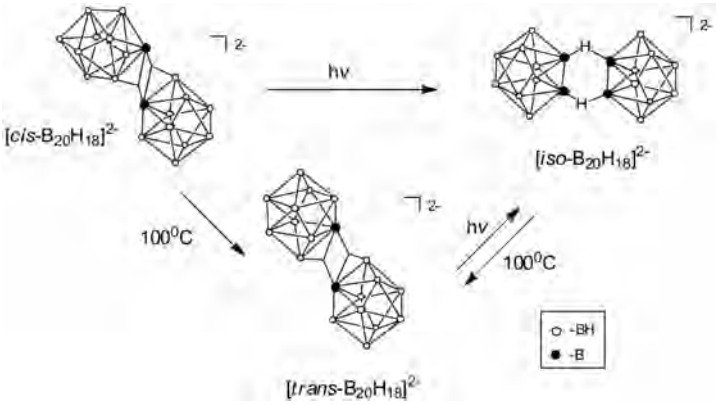


Рис. 5.2.41. Взаимное превращение аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

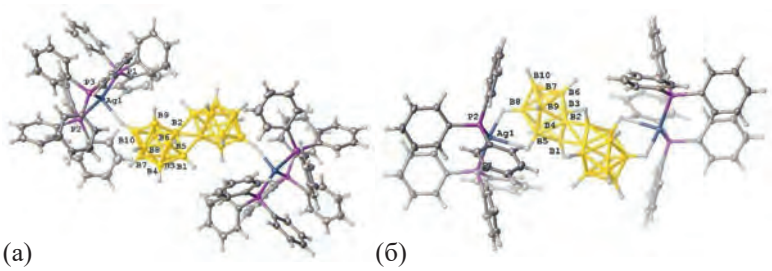
Изомерные формы кластерных анионов бора различаются взаимным расположением десятивершинных борных кластеров относительно друг друга. При этом анионы [*цис*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ и [*транс*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ являются ***геометрическими изомерами***, а анион [*изо*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ – ***связевым***, т. к. в отличие от двух других изоморфных форм в *изо*-форме присутствует трёхцентровая связь B–H–B через мостиковый атом водорода, которой нет в двух других изомерах. Изомерию в димерном кластере $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ можно также назвать изомерией борного скелета.

При образовании комплексов с анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ с двумя металлами возможно получение позиционных изомеров, аналогичных обнаруженным для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и обусловленных различным взаимным расположением атомов металла вокруг объёмного борного кластера. При этом можно варьировать не только способ координации борного кластера (положение металлов у рёбер или граней борного остова), но и вид координационной связи между атомом металла и кластером бора ((MHB) или M–H–B), а также форму самого аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

Взаимодействие [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ с $[Ag(Ph_3P)_3]NO_3$ в DMF приводит к получению комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_6[$*trans*-$B_{20}H_{18}]]$ [56, 57].

$$2[Ag(Ph_3P)_3]NO_3 + (Et_3NH)_2[\textit{trans}\text{-}B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF} [Ag_2(Ph_3P)_6[\textit{trans}\text{-}B_{20}H_{18}]]$$

Согласно данным РСА, в соединении $[Ag_2(Ph_3P)_6[$*trans*-$B_{20}H_{18}]]$ два атома серебра координируют по три молекулы трифенилфосфина и противоположные апикальные BH-группы димерного кластерного аниона (рис. 5.2.42а). Расстояния Ag–B и Ag–H составляют 3.374 и 2.301 Å, соответственно. Значение угла AgHB 159.6° позволяет говорить о том, что в соединении $[Ag_2(Ph_3P)_6[$*trans*-$B_{20}H_{18}]]$ реализуется промежуточная связь между трёхцентровой двухэлектронной связью (AgHB) и теоретически возможной связью через мостиковый атом водорода Ag–H–B с развёрнутым углом AgHB, равным 180°. Отметим, что такого рода связи в комплексах *клозо*-декаборатного аниона не были обнаружены.



(а) (б)

Рис. 5.2.42. Строение биядерных комплексов серебра(I) $[Ag_2(Ph_3P)_6[$*trans*-$B_{20}H_{18}]]$ (а) и $[Ag_2(Ph_3P)_4[$*trans*-$B_{20}H_{18}]]$ (б).

Проведение изучаемой реакции комплексообразования в DMF при соотношении реагентов Ag : L : $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ = 2 : 4 : 1 в присутствии трифторуксусной кислоты привело к получению комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_4[$*trans*-$B_{20}H_{18}]]$ с расположением атомов металла по экваториальным рёбрам борного кластера [58].

$$2\,AgNO_3 + 4\,Ph_3P + (Et_3NH)_2[\textit{trans}\text{-}B_{20}H_{18}] \xrightarrow{DMF/CF_3COOH} [Ag_2(Ph_3P)_4[\mu\text{-}\textit{trans}\text{-}B_{20}H_{18}]]$$

Согласно данным РСА [58], в соединении $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ каждый атом серебра координирует по две молекулы Ph_3P и кластерный анион бора по ребру между двумя экваториальными поясами аниона $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ (рис. 5.106б). Расстояния Ag–B и Ag–H составляют 2.871, 2.680 и 2.015, 2.395 Å соответственно, углы AgHB равны 114.4, 103.5°. Координация атомов серебра по ребру 5-8 борного кластера соответствует описанной выше и обнаруженной в комплексе серебра с *клозо*-декаборатным анионом 1–2, 3–7 (5–8) $[Ag_2(Ph_3P)_4[B_{10}H_{10}]]$, полученным также в присутствии ТФУ.

Возможность обратимого контролируемого перехода между изомерами $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-} \leftrightarrow [iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в растворах (УФ-облучение/температура) предполагает возможность обратимой твердофазной изомеризации в кристалле комплекса серебра(I). Изучена обратимая изомеризация димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в кристалле комплекса $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ [57]. Кристалл $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ был подвержен УФ-облучению, при этом параметры ячейки кристалла осталась практически неизменными, однако строение соединения в кристалле изменилось. В исходном $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ атомы серебра(I) занимали апикальные положения (B10 и B10') (рис. 5.2.43а). При УФ облучении анион $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ полностью перешёл в $[iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$, при этом атомы серебра разупорядочены по двум положениям: экваториальным 3,3' и апикальным 1,1' (рис. 5.2.43б). Нагревание полученного кристалла привело к обратному переходу $[iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ при 100% конверсии, при этом в полученном кристалле помимо исходного 10,10'-$[Ag_2(Ph_3P)_6[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ в кристалле сокристаллизуется другой изомер с экваториальным расположением атомов серебра по вершинам 7 и 7' (рис. 5.2.43в).

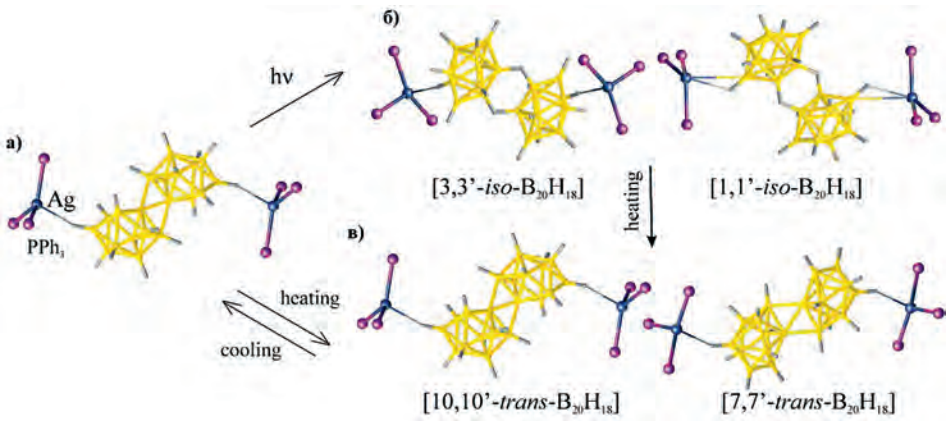
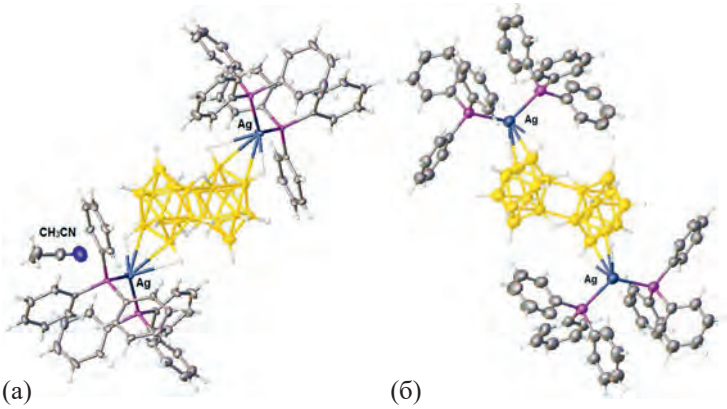


Рис. 5.2.43. Изомеризация $[Ag_2(PPh_3)_6[B_{20}H_{18}]]$ в твердофазных реакциях в кристалле: а) *trans*-B20 комплекс при 120 K; б) сокристаллизация [3,3'] и [1,1'] *iso*-B20 связевых изомеров (в соотношении 0.60 : 0.40); в) сокристаллизация *trans*-B20 связевых изомеров [10,10'] и [7,7'] после нагревания кристалла (при 363 K заселённость составляет 0.75 и 0.25, соответственно).



(а) (б)

Рис. 5.2.44. Строение $[Ag_2(Ph_3P)_4[iso\text{-}B_{20}H_{18}]\cdot CH_3CN$ (а) и $[Ag_2(Ph_3P)_4[iso\text{-}B_{20}H_{18}]$ (б), полученного после УФ-облучения.

Не все изученные кристаллы подвергаются обратимой изомеризации. Так, УФ-облучение кристалла $[Ag_2(Ph_3P)_4[iso\text{-}B_{20}H_{18}]\cdot CH_3CN$, который был получен при взаимодействии $(Ph_4P)_2[iso\text{-}B_{20}H_{18}]$ с $AgNO_3$ и Ph_3P (2-х кратным избытком) в ацетонитриле, не привело к переходу $[iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$. Молекула ацетонитрила выветрилась, кристалл представляет собой комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_4[iso\text{-}B_{20}H_{18}]$, но форма борного кластера в кристалле не изменилось. В исходном кристалле атомы серебра координируют димерный кластер по рёбрам B1B4 и B1'B4', расстояния Ag–B составляют 2.717 и 2.674 Å. После УФ-облучения кристалла расстояния Ag–B выравниваются и составляют 2.667 и 2.662 Å. Строение кристалла до и после УФ-облучения представлено на рис. 5.2.44 [58].

Комплексы золота

Комплексы золота. Комплексных соединений золота с кластерными анионами бора известно совсем немного. «Классический» комплекс золота(I) с нейтральными органическими лигандами получен только для **октагидро-*клозо*-октаборатного аниона** $[Au_2(Ph_3P)_2[B_6H_6]]$ и описан выше в соответствующем разделе. Для анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ обнаружено, что реакция комплексообразования золота(I) в присутствии Ph_3P сопровождается образованием кластеров золота, а кластерные анионы бора находятся во внешней сфере.

Для ***клозо*-декаборатного аниона** обнаружено, что при взаимодействии $[Au(Ph_3P)Cl]$ с $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ в системе ацетонитрил/бензол протекает процесс замещения терминального атома водорода с образованием соединения с прямой связью металл-бор $[1\text{-}(Au(Ph_3P))_3[B_{10}H_9]]$ [59].

$$[Ag_2[B_{10}H_{10}]] + [Au(Ph_3P)Cl] \xrightarrow{CH_3CN} [1\text{-}(Au(Ph_3P))_3[B_{10}H_9]]$$

Соединение идентифицировано по данным ^{11}B ЯМР-, ИК-спектроскопии и РСА. Ядром комплекса является треугольный фрагмент Au_3. Каждый атом Au в металла-кластере связан с двумя другими атомами Au, атомом фосфора молекулы Ph_3P и апикальным атомом B(1) полиэдрического анио-

на $[B_{10}H_9]^-$ (рис. 5.2.45). Длины связей составляют: Au–Au 2.7946-2.8504(9), Au-P 2.253-2.281(3), Au-B(1) 2.235-2.262(14) Å. Расстояние от атома B(1) до плоскости Au_3 равно 1.548 Å, что сопоставимо с расстоянием от атома Au(I) до грани B_3 в вышеописанном комплексе $[Au_2(Ph_3P)_2[B_6H_6]]$ (2.10 Å). Один из атомов Au в комплексе $[1\text{-}(Au(Ph_3P))_3B_{10}H_9]$ образует дополнительную 3c2e-связь с атомами B(2) и H(2): Au(3)-B(2) 2.718(14), Au(3)-H(2) 2.52 Å, угол B(2)H(2)Au(3) 88°. Возможность образования связи 3c2e обусловлено относительным расположением треугольного кластера Au_3 над квадратом B(2)-B(3)-B(4)-B(5), при котором только один из атомов золота оказывается приближенным к атому бора B(2). Таким образом, в комплексе $[1\text{-}(Au(Ph_3P))_3B_{10}H_9]$ связь M-$[B_nH_n]^{2-}$ осуществляется в результате прямого взаимодействия апикального атома бора с тремя атомами золота по η^3-типу.

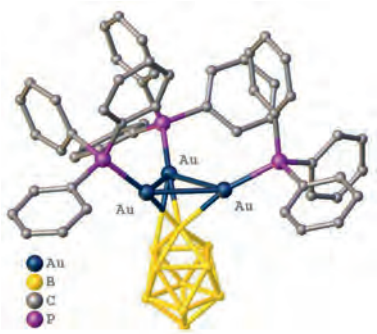


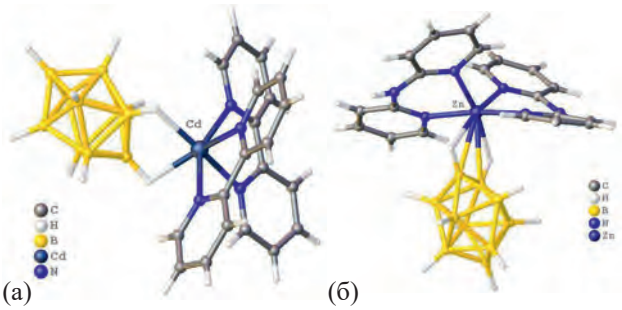
Рис. 5.2.45. Строение комплекса золота $[1\text{-}(Au(Ph_3P))_3B_{10}H_9]$. Атомы водорода не показаны.

Комплексы цинка и кадмия

Комплексы цинка и кадмия. В работе [60] получены моноядерные комплексы **цинка(II) и кадмия(II)** с ***азагетероциклическими лигандами*** и декагидро-*клозо*-декаборатным анионом $[ML_2[B_{10}H_{10}]]$ (M = Zn, Cd; L = Bipy (2,2′-бипиридил), Phen (1,10-фенантролин), BPA (2,2′-дипиридиламин)). Комплекс кадмия(II) $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ образуется при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония в CH_3CN или DMF при соотношениях M : L = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. В случае цинка(II) проведение аналогичной реакции комплексообразования в CH_3CN при соотношениях M : L, равным 1 : 1 или 1 : 2, приводит к образованию комплекса $[Zn(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$, а в случае соотношения 3 : 1 образуется трис-хелатный комплекс $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$, строение которого описано в соответствующем разделе.

В структуре $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot DMF$ (рис. 5.2.46a) [60] атом Cd(II) находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул Bipy. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координирован атомом металла апикальным ребром за счёт образования двух трёхцентровых двухэлектронных связей (MHB). Длины связей Cd–B(H) составляют 2.537(8) и 2.584(8) Å, а длины связей Cd–H(B) 2.01(2) и 2.19(2) Å. Углы CdHB составляют 95˚ и 103˚. Длины связей Cd–N в комплексе лежат в диапазоне 2.318(5)–2.343(5) Å. В структуре наблюдаются слабые межмолекулярные диводородные взаимодействия

между анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и лигандом Bipy; длина контактов H…H лежит в диапазоне 2.34–2.47 Å. Разупорядоченные молекулы растворителя располагаются в каналах, образованных молекулами комплекса.



(а) (б)

Рис. 5.2.46. Строение комплексов $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]\cdot DMF$ (а) (молекулы растворителя не показаны) и $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$ (б).

При проведении реакции комплексообразования цинка(II) с ***фенантролином*** и декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония в CH_3CN и DMF образуется комплекс $[Zn(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$. Использование комплекса $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ в качестве прекурсора независимо от соотношения реагентов M : L также приводит к селективному образованию комплекса $[Zn(Phen)_2[B_{10}H_{10}]]$. В случае ***BPA*** условия образования комплекса кадмия(II) $[Cd(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$ аналогичны описанным для Bipy, тогда как комплекс цинка(II) $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$ был получен только при взаимодействии предварительно полученного прекурсора $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ с BPA в CH_3CN.

Методом РСА установлено, что в комплексе $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 5.2.46б) [60] атом Zn(II) находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном апикальным ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N двух молекул BPA. Длины связей Zn–B(H) составляют 2.650(2) и 2.743(2) Å, а длины связей Zn–H(B) 2.07(2) и 2.41(2) Å. Углы ZnHB составляют 95˚ и 107˚. Длины связей Zn–N в комплексе лежат в диапазоне 2.076(2)–2.079(2) Å. Атомы H анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ образуют межмолекулярные контакты с атомами водорода CH- и NH-групп BPA. Длина контактов наиболее сильных взаимодействий BH…HN составляет 1.94 и 2.05 Å.

В работе [61] проведено систематическое исследование реакции комплексообразования нитрата кадмия(II) с производными бензимидазола L^1 = 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленанилин) и L^2 (1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол). При взаимодействии декагидро-*клозо*-декабората триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, нитрата кадмия(II) и L^2 в CH_3CN образуется комплекс $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$. В случае лиганда L^1 из реакционной смеси одновременно выделены комплексы 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ и 2-6(9) $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ с различным расположением атомов металла вокруг борного кластера, которые разделяли механически. В структурах 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ (рис. 5.2.47а) и 2-6(9) $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (рис. 5.2.47б) атом Cd(II) находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул L^1, при этом в кристалле наблюдается сокристал-

лизация соответствующих энантиомеров. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется атомом металла за счёт образования двух трёхцентровых двухэлектронных связей (МНВ). В комплексе $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ длины связей Cd–B(H) составляют 2.492(3) и 2.555(3) Å, а в $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ – 2.591(3) Å; расстояния Cd–H(B) в комплексах равны 2.27(3), 2.25(3) Å и 2.12(3) Å, углы CdHB составляют 88.3°, 92.0° и 99.9° соответственно.

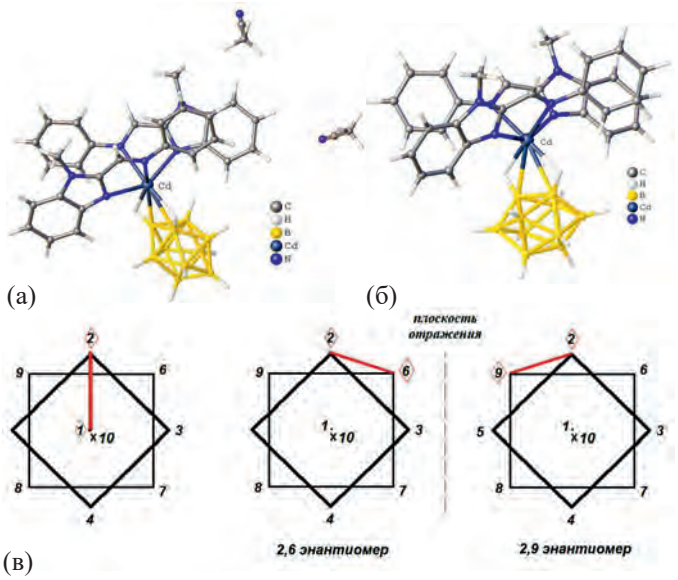
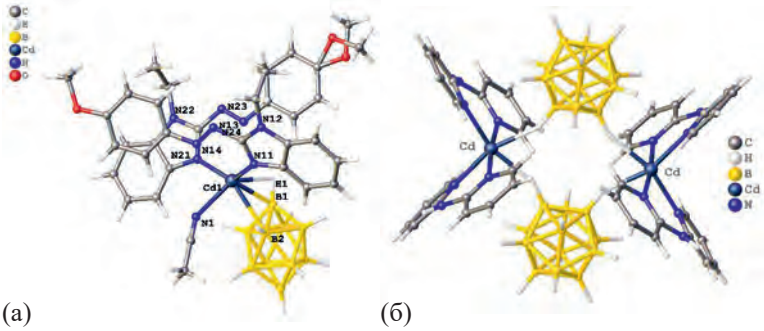


Рис. 5.2.47. Строение комплексов кадмия 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ (а) и 2-6 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (б), (в) схематическое строение комплекса 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ (*слева*) и 2–6 и 2–9 энантиомеров комплекса $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (*справа*).

Комплексы $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ и $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ являются позиционными изомерами, в которых анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется атомом металла апикальным ребром или ребром, соединяющим два экваториальных пояса, соответственно. Схематическое изображение полученных изомеров показаны на рис. 5.2.47в.

В работе [61] изучено взаимодействие комплексов-прекурсоров $[M(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ (M = Zn(II), Cd(II)) с лигандом L^2 в ацетонитриле. В ходе реакции выделены комплексы общей формулы $[M(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ (M = Zn(II), Cd(II)). На основании данных РФА и ИК-спектроскопии авторы полагают, что полученные комплексы изоструктурны. Согласно данным РСА комплекса $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется атомом металла по апикальному ребру 1-2 (рис. 5.2.48а). Атом Cd(II) в комплексе имеет искажённое тетраэдрическое координационное окружение. Декагидро-к*лозо*-декаборатный анион η^2-координирован атомом металла апикальным ребром B(1)–B(2). Длины связей Cd–B(1) и Cd–B(2) сильно различаются (2.482(2) и 2.730(2) Å). Координационное окружение центрального атома авторы рассматривают как 4 + 2. Длины связей B–B, образованные апикальными атомами B(1) и B(10), примерно на 0.15 Å короче, чем длины связей, образованные атомами бора экваториального пояса

1.691(3)–1.721(3) vs 1.803(3)–1.869(3) Å. Интересно, что координация атома Cd(II) не оказывает серьёзного влияния на расстояние B(1)–B(2), равное 1.707(3) Å. Тем не менее, связи B(1)–H и B(2)–H являются самыми длинными среди B–H связей (1.14(2) и 1.11(2) vs 1.06(2)–1.10(2) Å).



(а) (б)

Рис. 5.2.48. Строение комплексов кадмия 1-2 $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ (а) и $[Cd(BPA)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ (б)

В работе [62] изучена реакция комплексообразования кадмия(II) с ***клозо*-додекаборатным анионом** в присутствии ***бипиридиламина*** в ацетонитриле и выделен первый биядерный комплекс кадмия $[Cd(BPA)_2[\mu\text{-}B_{12}H_{12}]]_2$.

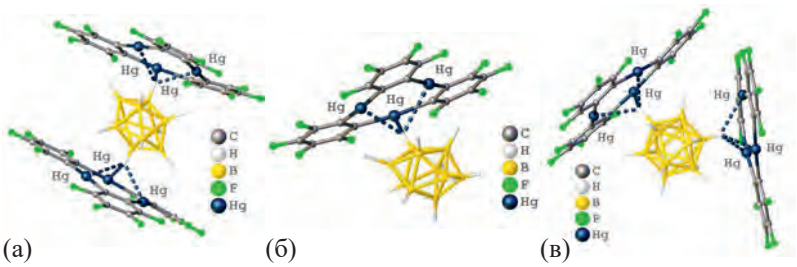
$$[Cd(DMF)_6][B_{12}H_{12}] + BPA \xrightarrow{CH_3CN} [Cd(BPA)_2[\mu\text{-}B_{12}H_{12}]]_2$$

По данным РСА, в комплексе $[Cd(BPA)_2[\mu\text{-}B_{12}H_{12}]]_2$ атомы Cd(II) двух фрагментов $[Cd(BPA)_2]^{2+}$ связывают два мостиковых аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 5.2.48б). Искажённое октаэдрическое окружение металла образовано четырьмя атомами азота двух молекул BPA (длины связи Cd–N 2.268(4) и 2.237(4) Å) и двумя атомами водорода от двух анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Длина связи Cd–H составляет 2.27 Å, угол Cd–H–B 154.8°). Расстояние Cd–B в комплексе составляет 3.322 Å. Этот тип координации нетипичен для кластерных анионов бора и встречается довольно редко.

Комплексы ртути

В литературе описано строение комплексов ртути $(Bu_4N)_2\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3][B_{10}H_{10}]\}\cdot CH_3OH$ и $(PPN)_2\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{10}H_{10}]\}\cdot Et_2O$ (рис. 5.2.49) (PPN = бис(трифенилфосфоранил)иминиевый катион $Ph_3P{=}N^+{=}PPh_3$), синтезированных при взаимодействии $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с перфторо-*о*-фениленртутью $(o\text{-}C_6F_4Hg)_3$ [63]. Согласно данным ИК-спектроскопии, в комплексах кластерные анионы бора связаны с ртутью 3c2e связями HgHB. Комплекс $\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{10}H_{10}]\}^{2-}$ имеет структуру сэндвича (рис. 5.2.49а), в которой борные полиэдры расположены между двумя плоскостями, образованными молекулами $(o\text{-}C_6F_4Hg)_3$, и связаны с каждой из них 3c2e связями HgHB двух типов. Связи первого типа – одновременная координация BH-групп ко всем трём атомам ртути в макроцикле, второй тип – координация BH-группы к одному из атомов металла в цикле. Связи Hg-H в комплексе $\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{10}H_{10}]\}^{2-}$ составляют 2.41(4)–2.75(4) Å, связи Hg-B равны 3.152(6)-3.489(6), при этом шесть из 10 вершин аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ участвуют в координации к металлу.

Комплекс $\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3][B_{10}H_{10}]\}^{2-}$ (рис. 5.2.49б) [63] имеет аналогичную полусэндвичевую структуру: с одной стороны, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется к атомам Hg теми же двумя типами связей HgHB, с другой находится молекула метилового спирта, которая участвует в образовании связей O-H…H-B. Связи Hg-H составляют 2.6(1) и 2.8(1) Å, связи Hg-B равны 3.24(2) и 3.43(2).

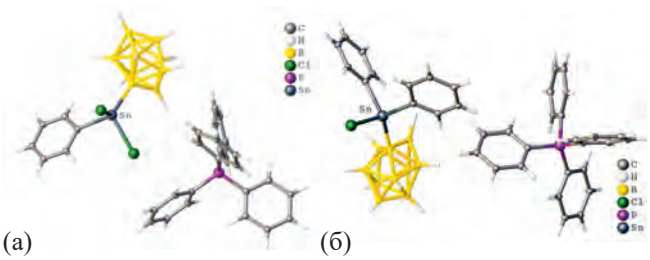


(а) (б) (в)

Рис. 5.2.49. Строение анионных комплексов ртути с *клозо*-декаборатным анионом в составе соединений $(PPN)_2[[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{10}H_{10}]] \cdot Et_2O$ (а), $(Bu_4N)_2[[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3][B_{10}H_{10}]]\cdot CH_3OH$ (б) и $(Bu_4N)_2[[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{12}H_{12}]$ (в).

Получены аналогичные анионные комплексы ртути с ***клозо*-додекаборатным анионом** $(Bu_4N)_2\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]([B_{12}H_{12}])\}$ и $(Bu_4N)_2\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2([B_{12}H_{12}])\}$, синтезированные при взаимодействии $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ с тримером перфторо-*о*-фенилртути $(o\text{-}C_6F_4Hg)_3$ [63]. Согласно данным ИК-спектроскопии, кластерные анионы бора связаны с ртутью 3c2e связями HgHB. Методом РСА установлено, что $(Bu_4N)_2\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2([B_{12}H_{12}])]$ (рис. 5.2.49в) имеет структуру сэндвича, аналогичную вышеописанному комплексу $(Bu_4N)_2[[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{10}H_{10}]]$, в которой полиэдры расположены между двумя плоскостями, образованными молекулами $(o\text{-}C_6F_4Hg)_3$, и связаны с каждой из них 3c2e связями HgHB двух типов. В комплексе $[[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2[B_{12}H_{12}]]$ сокристаллизуются два конформера, связи Hg–H 2.41(6)–3.06(8) Å, связи Hg–B равны 3.193(9)–3.550(9) Å.

Комплексы олова. При взаимодействии тетрабутиламмониевой соли $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ с $[SnPh_2Cl_2]$ в ацетонитриле при 80°C образуется олово-замещённое двухзарядное производное $[2\text{-}SnCl_2PhB_{10}H_9]^{2-}$ [64], которое было выделено на ион-обменной колонке с использованием DEAE-целлюлозы. Методом РСА было определено строение соединения $(Ph_4P)_2[2\text{-}SnCl_2PhB_{10}H_9]$ (рис. 5.2.50а). Расстояние Sn–B(2) составляет 2.182(6) Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.50. Строение $(Ph_4P)_2[2\text{-}SnCl_2PhB_{10}H_9]$ (а) (показан один из двух катионов) и $(Ph_4P)_2[2\text{-}SnClPh_2B_{10}H_9]$ (б) (показан один из двух катионов).

Теми же авторами при взаимодействии тетрабутиламмониевой соли $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ с $[SnPh_3Cl_2]$ в ацетонитриле при 70°C получен анион $[2\text{-}SnClPh_2B_{10}H_9]^{2-}$ [65], который был выделен на ион-обменной колонке с использованием DEAE-целлюлозы. Методом РСА было определено строение соединения $(Ph_4P)_2[2\text{-}SnClPh_2B_{10}H_9]$ (рис. 5.2.50б). Расстояние Sn–B(2) составляет 2.168(4) Å.

Комплексы свинца

Реакции комплексообразования свинца(II) с кластерными анионами бора и их замещёнными производными показывают, что атом металла координирует кластерный анион бора и по BH-группам борного кластера, и по функциональной группе заместителя.

Известен комплекс свинца(II) с ***клозо*-декаборатным анионом** и ***2,2′-бипиридилом*** $[PbBipy[B_{10}H_{10}]]$ [66]. Комплекс получен при взаимодействии *клозо*-декаборатов алкиламмония, солей свинца(II) и 2,2′-бипиридила в ацетонитриле.

$$(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + Pb(NO_3)_{2\,(тв)} \xrightarrow{CH_3CN} [PbBipy[B_{10}H_{10}]]_n$$

Методом РСА установлено (рис. 5.2.51), что окружение атома Pb(II) образуют молекула бипиридила (Pb–N 2.470(6) и 2.500(5) Å) и три независимых аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В свою очередь, каждый анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется одновременно к трём атомам Pb разными способами: два аниона – апикальными гранями при противоположных вершинах полиэдра, третий – по апикальному ребру. Расстояния Pb–B(H), Pb–H(B) и находятся в интервалах 3.041(7)–3.376(8) Å, 2.66(6)–3.18(5) Å соответственно, углы PbHB составляют 90°–125°.

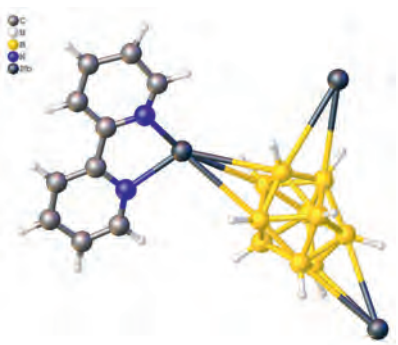
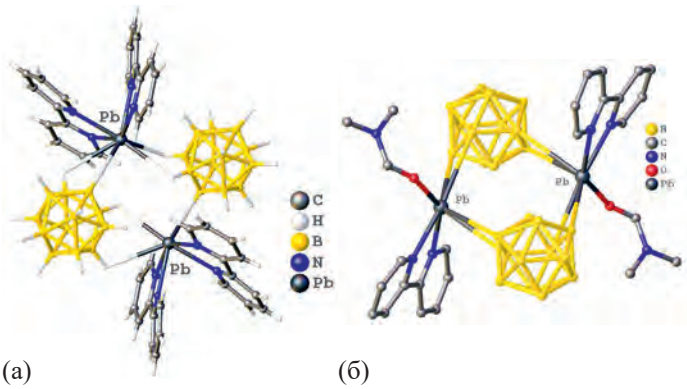


Рис. 5.2.51. Фрагмент структуры $[PbBipy[B_{10}H_{10}]]_n$.

Для ***клозо*-додекаборатного аниона** по аналогичной реакции был синтезирован комплекс свинца(II) с 2,2'-бипиридилом состава $[Pb(Bipy)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ [67]. Установлено, что атом Pb(II) в комплексе координирует две кристаллографически эквивалентные молекулы Bipy (Pb–N 2.517(7) и 2.532(4) Å). В окружение атома Pb(II) также входят два кристаллографически эквивалентных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, которые координируются к нему гранями, образуя димер. В свою очередь, в окружение каждого аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ входят два атома свинца(II), координирующие ацидолиганд по противоположным апи-

кальным граням при одной вершине икосаэдра (рис. 5.2.52а). Координация кластерного аниона бора реализуется посредством связей PbHB, расстояния Pb–B(H) равны 3.313(6)–3.514(6) Å, Pb–H(B) составляют 2.79(4) –3.07(5) Å, углы PbHB составляют 104(3)–112(3)°.



(а) (б)

Рис. 5.2.52. Фрагменты структуры комплексов свинца(II) $[Pb(Bipy)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ (а) и $[Pb(Bipy)(DMF)[B_{12}H_{12}]]$ (б) (атомы водорода не показаны).

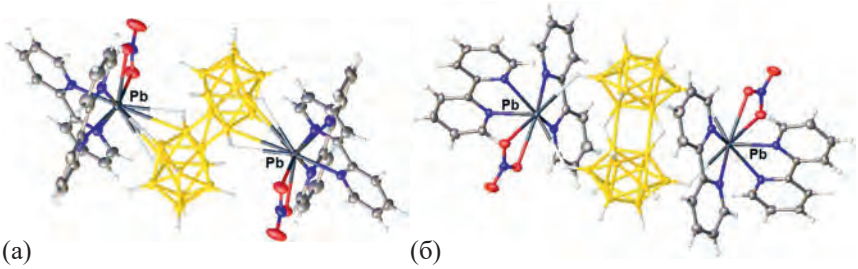
Перекристаллизацией комплекса $[Pb(Bipy)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ из диметилформамида был получен комплекс $[Pb(Bipy)(DMF)[B_{12}H_{12}]]$ [68]. Методом РСА установлено (рис. 5.2.52б), что атом свинца координирует бидентатную молекулу бипиридила по хелатному типу и одну молекулу диметилформамида. Наличие в ИК-спектрах полос, соответствующих валентным колебаниям BH-связей, координированных к металлу, позволяет предполагать, что координация *клозо*-додекаборатного аниона реализуется с образованием связей PbHB. Согласно определенной модели структуры, можно предполагать образование аналогичных димерных комплексов; расстояния Pb–B составляют 3.231–3.472 Å. Сведения о синтезе и особенностях строения комплексов свинца(II) обобщены в [69].

Изучение реакции комплексообразования свинца(II) с **октадекагидро-эйкозаборатным анионом** $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ показало, что этот анион также образует комплексы со свинцом в присутствии Bipy [58].

При взаимодействии нитрата свинца(II) с солью борного кластера в присутствии Bipy выделен комплекс $[[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[B_{20}H_{18}]]$ [87].

$$(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}] + Pb(NO_3)_2 + 2\ Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[B_{20}H_{18}]]$$

В полученном комплексе окружение каждого атома свинца образуют четыре атома азота двух молекул Bipy, два атома кислорода NO_3-группы и апикальная грань димерного борного полиэдра, при этом два атома свинца координируют один бороводородный кластер. Для полученного комплекса изучена изомеризация под действием УФ-облучения. В кристалле исходного комплекса $\{[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[trans\text{-}B_{20}H_{18}]\}$ (рис. 5.2.53а), два атома свинца координируют борный кластер по апикальным ребрам B1-B4 и B1'-B4', расстояния Pb–B составляют 2.923 и 3.030 Å. После УФ-облучения кристалла, *trans*-анион полностью перешел в *iso*-форму, и атомы свинца координируют изомерный борный кластер по всем четырём апикальным атомам бора (рис. 5.2.53б), расстояния Pb–B составляют 2.963 и 3.126 Å.



(а) (б)

Рис. 5.2.53. Строение $[[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ (а) и полученного УФ-облучением $[[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[iso\text{-}B_{20}H_{18}]]$ (б).

При взаимодействии хлорида свинца(II) с солью борного кластера в присутствии Bipy выделен полимерный комплекс $[[Pb(Bipy)_2]_2[B_{20}H_{18}]]$ [87] (рис. 5.2.54).

$$(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}] + Pb(NO_3)_2 + 2\ Bipy \xrightarrow{CH_3CN} [Pb(Bipy)_2][trans\text{-}B_{20}H_{18}]]_n$$

Комплекс представляет собой координационный 1D-полимер; полимерная цепь образована чередованием координированных кластерных анионов бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и комплексов свинца(II) $[Pb(Bipy)_2]^{2+}$; расстояние Pb–H составляет 2.801 Å.

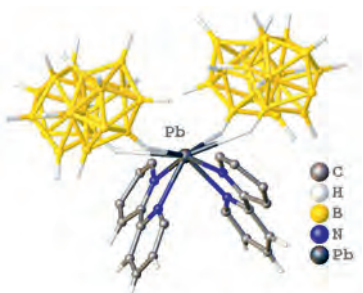
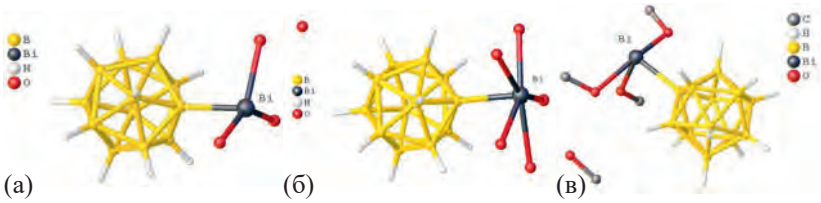


Рис. 5.2.54. Фрагмент структуры полимерного комплекса $[Pb(Bipy)_2][trans\text{-}B_{20}H_{18}]]_n$.

Комплексы висмута

Комплексы висмута. При взаимодействии $Bi_2O_2CO_3$ с кислотой $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ в воде при 40°C получены замещённые производные ***клозо*-додекаборатного аниона** со связью B–Bi $[Bi(H_2O)_3[B_{12}H_{12}]$ и $[Bi(H_2O)_5[B_{12}H_{11}]\cdot H_2O$ [74]. Соединение $[Bi(H_2O)_3[B_{12}H_{12}]$ высушивали при 40°C в атмосфере аргона, а полученный осадок растворяли в метаноле с образованием $[Bi(CH_3OH)_3[B_{12}H_{11}]\cdot CH_3OH$. Строение всех соединений представлено на рис. 5.2.55. Расстояние B–Bi составляет 2.303, 2.308(5) и 2.27(2) Å соответственно.



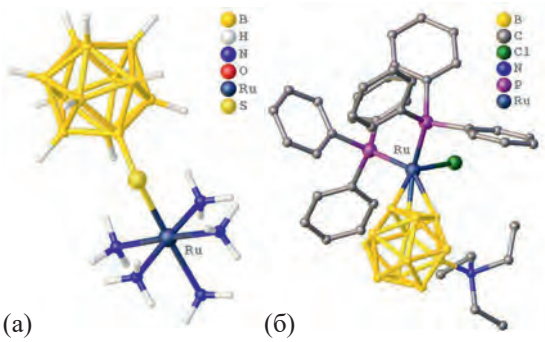
(а) (б) (в)

Рис. 5.2.55. Строение соединений $[Bi(H_2O)_3[B_{12}H_{12}]$ (а), $[Bi(H_2O)_5[B_{12}H_{11}]\cdot H_2O$ (б) и $[Bi(CH_3OH)_3[B_{12}H_{11}]\cdot CH_3OH$ (в). Атомы водорода у молекул растворителей не показаны.

Комплексы рутения, родия, палладия, рения, платины

При взаимодействии $[Ru(PMe_2Ph)_3Cl_3]$ с $Na_2[B_{12}H_{12}]$ синтезирован комплекс рутения с *клозо*-додекаборатным анионом $[(PMe_2Ph)_3Ru[B_{12}H_{12}]]$, идентифицированный по данным элементного анализа и мультиядерной ЯМР-спектроскопии [71]. Авторы рассматривают это соединение как комплексы Ru(II) с координированным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, выступающим в роли тридентатного лиганда.

Для **SH-замещённого производного** $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ был охарактеризован комплекс рутения(II) $[Ru[SB_{12}H_{11}](NH_3)_5]\cdot 2H_2O$ (рис. 5.2.56а), синтезированный по реакции $Cs_2[B_{12}H_{11}SH]$ с $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ в водном растворе. Атом рутения находится в искажённом октаэдрическом окружении, образованном атомами N пяти молекул NH_3 и атомом S заместителя [72]. Расстояние S–B 1.878, Ru–S 2.240 Å.



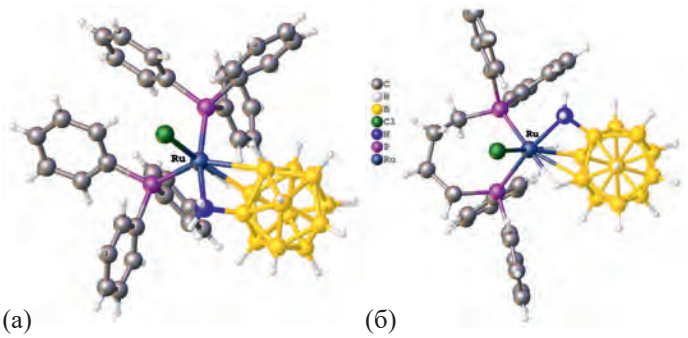
(а) (б)

Рис. 5.2.56. Строение комплексов рутения $[(PPh_3)_2ClRu[B_{12}H_{11}(NEt_3)]\cdot CH_2Cl_2$ (а) и $[Ru[SB_{12}H_{11}](NH_3)_5]\cdot 2H_2O$ (б) (молекулы растворителей не показаны).

Реакция $[NHEt_3]_2[B_{12}H_{12}]$ и $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ привела к образованию соединения $[(PPh_3)_2ClRu[B_{12}H_{11}(NEt_3)]$ с однозарядным **NEt_3-замещённым производным *клозо*-додекаборатного аниона**, который был охарактеризован ЯМР-спектроскопией [71]. Сольват $[(PPh_3)_2ClRu[B_{12}H_{11}(NEt_3)]\cdot CH_2Cl_2$ изучен методом РСА (рис. 5.2.56б). Координация аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ к атому металла осуществляется по треугольной грани икосаэдра с образованием 3ц2э связей RuHB, расстояние Ru–B 2.268, 2.449, 2.485 Å.

Для однозарядного **амино-замещенного производного *клозо*-додекаборатного аниона** $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ эффективным методом получения комплексов является предварительное депротонирование моноаниона с образовани-

ем дианиона $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2-}$, который легко вступает в реакцию с металлом. При этом установлено, что амино-замещённое производное *клозо*-додекаборатного аниона может выступать в качестве внутрисферного лиганда. Так, для получения комплексов $Bu_3MeN[Ru(PPh_3)_2Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]\cdot CH_2Cl_2$ и $Bu_4N[Ru(dppb)Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]\cdot CH_2Cl_2$ (dppb = бис(дифенилфосфин) бутан) (рис. 5.2.57) [73] первоначально проводилось депротонирование однозарядного аниона $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ с использованием сильного основания $Na[N(SiMe_3)_2]$, при этом образовывался дианион $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2-}$, который далее вступал в реакцию с $[Ru(Ph_3P)_3Cl_2]$ или $[Ru(dppb)(Ph_3P)Cl_2]$, соответственно. Обнаружено, что в комплексах борный остов связан с атомом металла через атом азота заместителя и два соседних атома водорода борного полиэдра с образованием двух RuHB связей, таким образом, реализуется η^3-(N,BH,BH) координация с атомом заместителя и ребром икосаэдра. Расстояния Ru–B в полученных сольватах составляет 2.323(3) и 2.591(3) Å в первом и 2.350(2) и 2.490(3) Å во втором, Ru–N 2.186(2) и 2.2177(19) Å, соответственно.



(а) (б)

Рис. 5.2.57. Строение анионных комплексов рутения в соединениях $Bu_3MeN[Ru(PPh_3)_2Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]\cdot CH_2Cl_2$ (а) и $Bu_4N[Ru(dppb)Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]\cdot CH_2Cl_2$ (б).

Кроме того, авторами [73] установлено, что натриевая соль полученного комплекса $Na[Ru(PPh_3)_2Cl[B_{12}H_{11}NH_2]]$ вступает в реакцию с монооксидом углерода, что приводит к получению комплекса $[Ru(PPh_3)_2CO[B_{12}H_{11}NH_2]]$, строение которого аналогично вышеописанным комплексам. Кластерный анион бора координирован атомом металла по атому азота заместителя и двум BH-группам. Расстояния Ru–N 2.211(4), расстояния Ru–B 2.418(5) и 2.442(5) Å.

Синтезирован комплексы **платины(II)** с ***клозо*-декаборатным анионом** и трифенилфосфином, аналогичные вышеописанным комплексам меди(I) и серебра(I) $[M_2(PPh_3)_4[B_{10}H_{10}]]$. Комплекс $[Pt(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ был выделен при взаимодействии *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2Cl_2]$ с $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ в смеси CH_3CN/CH_3Cl [74]. Установлено, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в комплексе *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$ выполняет роль бидентатного лиганда, координирующегося к центральному атому посредством связей PtHB. На основании данных ^{11}B, ^1H ЯМР-спектроскопии авторы предположили наличие двух изомеров $[Pt(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$, образующихся за счет различной координации лиганда $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к атому платины(II), что обусловлено присутствием в полиэдрическом анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ неэквивалентных атомов водорода – апикальных и экваториальных (рис. 5.2.58).

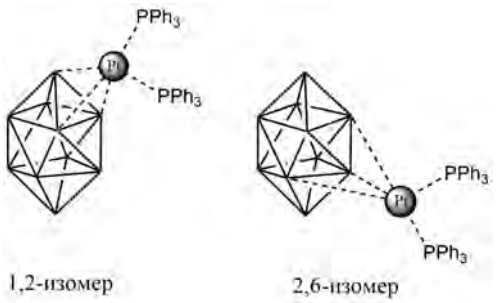


Рис. 5.2.58. Предположительное строение двух изомеров $[Pt(Ph_3P)_2B_{10}H_{10}]$.

Для ***клозо*-додекаборатного аниона** при взаимодействии *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2Cl_2]$ с $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ в смеси ацетонитрил/дихлорметан синтезирован комплекс *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$ [74]. В отличие от *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$, комплекс *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$ существует в виде одного изомера вследствие эквивалентности всех связей B–H в икосаэдре. Спектральные характеристики *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]]$ весьма близки к таковым для известного комплекса меди(I) $[Cu_2(Ph_3P)_4[B_{12}H_{12}]]$. Для *цис*-$[Pt(Ph_3P)_2[B_{12}H_{12}]$ также предполагается, что анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в комплексе связан с металлом непосредственно через атом водорода и выступает в качестве псевдохелатного лиганда с 3c2e связями MHB. Методом РСА соединения платины не были изучены.

Изучение реакции комплексообразования **палладия** в присутствии кластерных анионов бора показало, что комплекс *цис*-$[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ легко вступает в реакции с $[Ag_2[B_{10}H_{10}]]$ в смеси CH_3CN/CH_3Cl с образованием $[Pd(Ph_3P)_2[B_{10}H_{10}]]$, который идентифицировали по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Однако устойчивость образовавшегося комплексного соединения очень мала, он разлагается с образованием металлического палладия. Аналогичные комплексы палладия(II) с *клозо*-додекаборатным анионом получены не были, т. к. реакция *цис*-$[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ с $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ практически мгновенно ведёт к каталитическому разложению полиэдрического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ до H_3BO_3 и H_2 с выделением металлического палладия [74].

Заключение

Кластерные анионы бора в силу большого размера и относительно невысокого заряда относятся к мягким основаниям по Пирсону. Анализ литературных данных показывает, что в реакциях **металлов-жёстких кислот по Пирсону** (Fe(III), Co(III) и др.) кластерные анионы бора проявляют свойства восстановителей, снижая степень окисления металла до более низкой (вплоть до разложения кластеров с образованием оксидов бора). Единственным исключением является трис-хелатный комплекс кобальта(III) с наименее реакционноспособным *клозо*-додекаборатным анионом $[Co^{III}(Phen)_3][B_{12}H_{12}]NO_3$.

В реакциях комплексообразования **металлов-промежуточных кислот по Пирсону** (Al(II), Cu(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)), как правило, образуются катионные комплексы металлов с органическими молекулами или молекулами растворителей в качестве лигандов, тогда как кластеры бора образуют внешнюю сферу соединений. Варьирование условий синтеза (температура процесса, соотношение реагентов) влияет на состав и строение катионных комплексов металлов, позволяя получать моно-, би-, три-, тетраядерные комплексы металлов. При этом в структурах соединений наблюдается разветвлённая система вторичных взаимодействий BH-групп или атомов галогенов пергалогенированных производных с органическими катионами, органическими молекулами и молекулами растворителей, которые могут быть идентифицированы методами ИК-спектроскопии (BH…HX) или ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии (BCl…X) (X = C, N, O).

Описаны несколько примеров координации замещённых производных кластерных анионов бора атомом никеля за счёт введённого в борный кластер заместителя. Кроме того, термическая обработка аквакомплексов или комплексов с молекулами спирта $[ML_6][B_nH_n]$ (КЧ = 6) позволяет ступенчато снижать КЧ металла, так что координационная сфера металла достраивается за счёт BH-групп борного кластера, вплоть до образования безводных комплексов вида $[M[B_nH_n]]$.

Металлы-мягкие кислоты по Пирсону (Cu(I), Ag(I)) образуют большое число комплексных соединений: комплексы вида $[M[B_nH_n]]$, анионные координационные полимеры вида $Cat[M[B_nH_n]]_m$ (в основном полимерные цепи, образованные чередованием атомов металла и кластеров бора), нейтральные координационные полимеры вида $[Ag_2L_x[B_nH_n]]_m$ (со структурой 1D, 2D и 3D полимеров), моноядерные $Cat[AgL_x[B_nH_n]]$ и биядерные комплексы $[M_2L_x[B_nH_n]]$, среди которых можно синтезировать позиционные изомеры, связанные с различным положением атомов металлов вокруг объёмного борного полиэдра.

Реакции комплексообразования золота сопровождаются образованием кластеров или замещением атома водорода борного кластера на кластер золота. «Классический» комплекс вида $[M_2L_x[B_nH_n]]$ получен только для гексагидро-*клозо*-гексаборатного аниона $[Au_2(Ph_3P)_4[B_6H_6]]$.

В реакциях комплексообразования цинка(II), кадмия(II) и свинца(II), которые можно отнести к более жёстким мягким кислотам (по сравнению с Cu(I), Ag(I)), установлена возможность синтеза комплексов как с внутрисферным положением кластерных анионов бора, так и внешнесферным.

Для ртути(II) получены сендвичевые и полусендвичевые комплексы с перфтор-*о*-фениленртутью и кластерными анионами бора и их производными. Для олова и висмута получены замещённые производные с *экзо*-полиэдрической связью B–M.

В комплексах родия, рутения, палладия и платины кластерные анионы бора и их производные координированы через BH-группы борного кластера и через молекулы заместителя.

Представленные данные показывают, насколько широка и разнообразна координационная химия кластерных анионов бора. Несмотря на огромное многообразие соединений металлов с кластерными анионами бора, известных на данный момент, не приходится сомневаться, что дальнейшее развитие этой области химии позволит получить ещё более интересные и необычные структуры, обладающие ценными физико-химическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 5.2

1. *T. Schaper, W. Preetz.* Hexahydro-closo-hexaborate as a ligand in coordination compounds: syntheses and crystal structure of [M2(PPh3)2B6H6)] (M = Cu, Au) // Chem. Ber. / Recueil. 1997. V. 130. P. 405-407.
2. *R.F. Kabbani, A.L. Rheingold, K.-C. Lam, Y. Margulis, M. Vovchenko.* Synthesys and crystal structure of a new hexahydro-closo-hexaborate copper(I) complex Cu2(Ph3P)4B6H6. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3748-3750
3. *T. Schaper and W. Preetz,* Preparation and spectroscopic characterization of (hexahydrocloso-hexaborato)phenylmercury(1-) [Hg(η3-B6H6)Ph]- and crystal structure of [PPh4][Hg(η3-B6H6)Ph], Z. Naturforsch. B, v. 52(1), 1997, pp. 57-60.
4. *T. Schaper, W. Preetz.* Hexahydro-closo-hexaborate as a Ligand in Coordination Compounds: Synthesis and Crystal Structure of (n-Bu4N)2[Cd(η3-B6H6)2]•2CH2Cl2. // Inorg. Chem. 1998. 37. P. 363.
5. *T. Schaper, W. Preetz (1998)* Z. Naturforsch., B:Chem.Sci. ,53, 819
6. *Лагун В.Л., Кацер С.Б. Орлова А.М., Резвова Т.В., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.* Взаимодействие гексагидро-клозо-гексаборатного аниона с соединениями свинца. // Координ. химия, 1992. Т. 18. N. 4. С. 365-371.
7. *Dobrott R.D., Lipscomb W.N.* Structure of Cu2B10H10. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N. 6. P. 1779-1784.
8. *Paxton T.E., Hawthorne M.F., Brown L.D., Lipscomb W.N.* Observation regarding Cu-HB interactions in Cu2B10H10. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. N 11. P. 2772-2774.
9. Emilie Didelot, Yolanda Sadikin, Zbigniew Łodzian, Radovan Černý́a. Hydrated and anhydrous dodecahydro closo-dodecaborates of 3d transition metals and of magnesium // Solid State Sciences, Volume 90, 2019, 86-94.
10. *Канаева О.А., Климчук Г.С, Солнцев К.А.* О соединениях тал¬лия(I) с анионами B10H10 2– и B12H12 2– // Журн. неорган. химии, 1987. Т. 32. № 3. С. 803-805
11. *N.-D. Van, Tiritiris I., Schleid* Th. Tl2[B12H12]: Thallium(I) Dodecahydro-closododecaborate with Cs2[B12H12]-type Crystal Structure // ZAAC 630, 11, 1764 (2004).
12. *Tiritiris I., Schleid Th., K. Müller, W. Preetz.* Structural investigation of Cs2B12H12. Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, v. 626, p. 323.
13. *I. Tiritiris, Th. Schleid.* Die Dodekahydro-closo-Dodekaborate M2[B12H12] der schweren Alkalimetalle (M+ = K +, Rb+, NH4+, Cs+) und ihre formalen Iodid-Addukte M3I[B12H12] (≡MI • M2[B12H12]). // Z. Anorg. Allg. Chem., 2003. 629. 1390-1402.
14. *F.M. Kleeberg, R.E.Dinnebier, T.Schleid (2017)* INORG.CHIM.ACTA ,467,147.
15. *Muetterties E.L., Baltnis J.H., Chia Y.T., Knoth W.N., Miller H.C.* Chemistry of Boranes. VIII. Salts and Acids of B10H102– and B12H122– // Inorg. Chem., 1964. Vol.3. N. 3. P.444-451.
16. *Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, И.Н. Полякова, М.В. Лисовский, Н.Т. Кузнецов.* Координационные соединения Ag(I) и Cu(I) с клозо-декаборатным анионом B10H102- в качестве лиганда // Журнал Неорганической Химии. 2002. Т.47. №8. С.1275-1284.
17. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, О.Н. Белоусова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов.* Анионные комплексы серебра(I) с клозо-додекаборатным анионом // Ж. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1105-1114.
18. *Varvara V. Avdeeva, Grigoriy A. Buzanov, Elena A. Malinina, Nikolay T. Kuznetsov, Anna V. Vologzhanina* Silver(I) and Copper(I) Complexation with Decachloro-closo-decaborate Anion // Crystals 2020, 10(5), 389; https://doi.org/10.3390/cryst10050389.
19. *Tiritiris I., Schleid T.* The Crystal Structure of Solvent-Free Silver Dodecachloroclosododecaborate Ag[B12Cl12] from Aqueous Solution. Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 581.

20. *Е.А. Малинина, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, Т.В. Филлипова, Н.Т. Кузнецов.* Клозо-бораты гуанидиния и их взаимодействие с солями меди (II) в водных растворах // Журнал Неорганической Химии. 2001. Т.46. №8. С.1268-1272.

21. *Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов.* Клозо-декаборатный анион B10H102- – ацидолиганд в координационных соединениях меди (I) // Доклады Академии Наук. 2001. Т.378. № 3. С.351-354.

22. *И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов.* Кристаллические структуры купрадекаборатов цезия и диметиламмония, Cs[CuB10H10] и (CH3)2NH2[CuB10H10] // Кристаллография. 2003. Т.48. №1. С.89-96.

23. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, И.Н. Полякова, Н.Т.Кузнецов.* Анионные комплексы Cu(I) с клозо-декаборатным анионом // Журнал Неорганической Химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 238-242.

24. *Vologzhanina A.* Synthesis and crystal structure of Poly(tetraphenyl-phosphonium (μ2-closo-decaborato)copper(I)) // *Vologzhanina A., Avdeeva V., Malinina E., Kuznetsov N.* // Z. Crystallogr. − 2013. − V. 228. − P. 565−569.

25. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.А. Вотинова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов.* Координационные соединения Cu(I) с клозо-додекаборатным анионом // Журнал Неорганической Химии. 2006. Т. 51. №11. С. 1832-1836.

26. *O. Volkov, Ch. Hu, P. Paetzold.* Silver-Hydrogen Interactions in Crystalline Silver Dodecahydrododecaborates. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1107-1112.

27. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т.* Поведение додекагидро-клозо-додекаборатного аниона B12H122- при взаимодействии с Au(Ph3P)Cl // Ж. неорган. химии. 2011. Т.56. №4. С. 564-569.

28. *Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов.* клозо-Декабораты меди(I) и серебра(I) с необычной геометрией борного полиэдра // Ж. неорган. химии. 2003. Т.48. №7. С. 1102-1109

29. *M. Kessler, C. Knapp, A. Zogaj (2011)* Organometallics ,30, 3786

30. *И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, Н.Т. Кузнецов.* Кристаллическая структура (μ5-декагидро-клозо-декаборато)(μ2-О-диметилформамид)ди-серебра(I) [Ag2(B10H10)(ДМФА)] // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 279-282.

31. *M. Malischewski, D.V. Peryshkov, E.V. Bukovsky, K. Seppelt, S.H. Strauss (2016)* Inorg.Chem.,55,12254

32. *D.V. Peryshkov, S.H. Strauss (2017)* Inorg.Chem. ,56,4072

33. *В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов.* Синтез и строение полимерного комплекса [Ag2(Ph3P)2B10H10]n // Журнал неорган. химии. 2010,том 55,№1,с. 37-42.

34. *V.V. Avdeeva, G.A. Buzanov, L.V. Goeva, A.V. Gerasimenko, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov.* Mixed-ligand polymeric and binuclear silver(I) complexes with the decahydro-closo-decaborate anion and azaheterocyclic ligands L (L = bipy, phen, bpa)// Inorganica Chimica Acta 493 (2019) 38–42.

35. *И.К. Кочнева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина,* академик РАН Н. Т. Кузнецов. Новые координационные полимеры серебра(I) на основе додекагидро-клозо-додекаборатного аниона: синтез и строение // ДАН 2017, том 475, № 5, с. 524–527.

36. *I.K. Kochneva, V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, E.A. Malinina.* Mixed-ligand polymeric and binuclear silver(I) complexes with the dodecahydro-closo-dodecaborate anion and bipyridylamine // Polyhedron 109 (2016) 19–25

37. *V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, A.V. Vologzhanina, E.A. Malinina, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov.* Positional isomers of mononuclear silver(I) anionic complex [Ag(Ph3P)2[B10H10-xClx]]– (x = 0 or 1) with apically and equatorially coordinated decahydridocloso- decaborate and 2-chlorononahydridocloso-decaborate ligands // Polyhedron 123 (2017) 396–40.

38. *Elena A. Malinina, Svetlana E. Korolenko, Aleksey S. Kubasov, Lyudmila V. Goeva, Varvara V. Avdeeva, Nikolay T. Kuznetsov.* Synthesis and structures of mono- and binuclear silver(I) complexes with triphenylphosphine and the dodecahydro-closo-dodecaborate anion Polyhedron 2020 11456. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566

39. *J.T. Gill, S.J. Lippard.* Transition metal hydroborate complexes. VIII. Structure of [(PPh3)2Cu]2B10H10•CHCl3. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. No. 4. P. 751-761.

40. *В.В. Дроздова, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова, Н.Т .Кузнецов.* Координационная изомерия в комплексных соединениях металлов IБ-группы с клозо-декаборатным анионом B10H102- и трифенилфосфином // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 418.№ 4. С. 489-492.

41. *В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов.* Новый позиционный изомер комплекса [Ag2(Ph3P)4B10H10]: координация клозо-декаборатного аниона ребрами 1-2, 5-8(3-7) // ДАН. 2011. Т.437. №3. С. 341-343.

42. *А.Э.Дзиова, В.В.Авдеева, И.Н.Полякова, Л.В.Гоева, Е.А.Малинина, Н.Т.Кузнецов.* Кластерные анионы бора B10H10 2– и B10H11 – в реакциях комплексообразования меди(I). Позиционные изомеры комплекса [Cu2(9Nphen)4B10H10] // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2011. № 8. С. 1583-1586.

43. *H. Scheel, J. Wiederkehr, K. Eichele, H. A. Mayer, F. Winter, R. Pöttgen, L. Wesemann.* Dinuclear copper complexes: coordination of Group 14 heteroborates // Dalton Trans., 2014, 43, 11867–11876.

44. *Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 657. https://doi.org/10.1134/S003602361306003X [Реакции окисления-восстановления, комплексообразования и замещения в системе [Cu2B10H10] / 2,2′-бипиридиламин / CH3CN // ЖНХ. 2013. т. 58. №7. С. 746-753]

45. *Varvara V. Avdeeva, Elena A. Malinina, Andrei V. Churakov, Irina N. Polyakova, Nikolai T. Kuznetsov.* Ligand metathesis in copper(I) complex [Cu2(CH3CN)4[B10H10]] to form [Cu2L4[B10H10]] (L = Ph3P, 5Nphen) // Polyhedron 169 (2019) 144–150.

46. *Кочнев В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. //* Журнал неорган. химии. 2013. Т. 58. С. 896−903. [Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Russ. J. Inorg. Chem. (2013) 58: 793. https://doi.org/10.1134/S0036023613070152].

47. *Пономарев В. И., Солнцев К. А., Мустяца В.Н., Кузнецов Н.Т. //* Координац. химия. 1992. Т. 18. С. 372.

48. *Полякова И.Н., Мустяца В.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. //* Кристаллография. 2004. Т. 49. С. 767.

49. *Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al.* Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I,II) complexes with 1,10-phenanthroline and the closodecaborate anion // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 430. P. 74. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.029

50. *Vologzhanina A., Korlyukov A., Avdeeva V., Polyakova I., Malinina E., Kuznetsov N. //* J. Phys. Chem., Part A. 2013. V. 117. No. 49. P. 13138. https://doi.org/10.1021/jp405270u

51. *N. Chaozhou, M. Yilin, S. Cuifang.* Crystal and molecular structure of {[(C6H5)3P]2Cu}2B12H12 // Acta Chimica Sinica 1985. v. 43 no. 5, p. 411.

52. *Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. //* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1962, 48, 729.

53. *Hawthorne M.F., Pilling R.L., Stokely P.F., Garrett P.M. //* J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3704.

54. *Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A. //* Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760.

55. *Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M F. //* Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1865.

56. *E.O. Firsova, V.V. Avdeeva, V.I. Privalov, et al.* Dokl. Chem., 2015, 465, 291.

57. *V.V. Avdeeva, M.I. Buzin, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov, A.V. Vologzhanina.* Cryst. Eng. Comm., 2015, 17, 8870.

58. *V.V. Avdeeva.* Solid-State Reactions of Eicosaborate [B20H18]2- Salts and Complexes / *V.V. Avdeeva, A.V. Vologzhanina, M.I. Buzin, A.O. Dmitrienko, P.V. Dorovatovskii, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov, E.D. Voronova, Y.V. Zubavichus* // Chem. Eur. J. 2017, 23, 16819-16828. DOI:10.1002/chem.201703285.

59. *Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, А.Ю. Быков, О.Н. Белоусова, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов.* Комплексные соединения кластеров золота с клозо-бороводородными анионами B10H102- и B12H122-. // Докл. Академии Наук. 2007. Т. 414. № 4. С. 484-486.

60. *Svetlana E. Korolenko, Aleksey S. Kubasov, Lyudmila V. Goeva, Varvara V. Avdeeva, Elena A. Malinina, Nikolay T. Kuznetsov.* Features of the formation of zinc(II) and cadmium(II) complexes with the inner-sphere and outer-sphere position of the decahydro-closo-decaborate anion in the presence of azaheterocyclic ligands // Inorganica Chimica Acta, Volume 520, 24 May 2021, 120315. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120315

61. *Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V., Churakov A.V., Nefedov S.E., Kubasov S.E., Burlov A.S., Divaeva L.N., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114902. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902

62. *Svetlana E. Korolenko, Alexey S. Kubasov, Lyudmila V. Goeva, Varvara V. Avdeeva, Elena A. Malinina, Nikolay T. Kuznetsov.* Reactivity of the dodecahydro-closo-dodecaborate anion in zinc(II) and cadmium(II) complexation at the presence of azaheterocyclic ligands // Polyhedron, 2021, in press

63. *E.S. Shubina, V.B. Shur, Antipin M.Yu.* Crown compounds for anions: Sandwich and halfsandwich complexes of cyclictrimeric perfluoro-o-phenylenemercury with polyhedral closo-[B10H10]2- and closo-[B12H12]2- anions // Chem. Eur., 2001, 7, No. 17. 3783.

64. *C. Nachtigal and W. Preetz. Z. Naturforsch.,* Teil B, 1997, v. 52, p. 975.

65. *C.Nachtigal, W.Preetz (1996) Z.Naturforsch.,*B:Chem.Sci. ,51, 1061.

66. *Малинина Е.А., Солнцев К.А., Бутман Л.А., Кузнецов Н.Т.* Клозо-декаборатный анион как ацидолиганд в координационной химии свинца // Координационная Химия. 1989. Т. 15. № 8. С.1039-1043.

67. *Лагун В.Л., Орлова А.М., С.Б. Кацер, Солнцев К.А, Кузнецов Н.Т.* Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 7. С. 431.

68. *Лагун В.Л., Солнцев К.А., Кацер СВ., Орлова А.М., Кузнецов Н.Т.* Синтез и кристаллическая структура Pb(bipy)(ДМФА)B12H12 // Координ. химия, 1994. Т. 20. N. 7. С. 504-507.

69. *Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.Т. Кузнецов.* Многоцентровые взаимодействия в координационных соединениях свинца (II) с кластерными анионами бора BnHn2- (n = 6, 10, 12) и их производными // Ж. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 3. С. 464-471.

70. *L.W. Zimmermann, Nguyen-Duc Van, D. Gudat, T.Schleid (2016)* Angew. Chem., Int. Ed., 55,1909

71. *M. Elrington, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, M. Thornton-Pett,* Ruthenium(II) complexes of closo-dodecaboranyl anions and the molecular structure of the pileo thirteenvertex ruthenaborane [(PPh3)2ClRuB12H11(NEt3)]. Dalton Trans., 1987, N. 2, p. 451-456.

72. *J.A. Broomhead, M.J. Lynch,* The use of the borocaptate anion as a ligand - synthesis and X-ray crystal structure of (undecahydrododecaborane)ruthenium(II) dihydrate. Inorganica Chimica Acta, 1995, V. 240. No. 1-2, P. 19.

73. *M. Kirchmann, L. Wesemann,* Dalton Transactions, 2008, 444, DOI: 10.1039/b715305h

74. *Ю.Л. Гафт, Ю.А. Устынюк, А.А. Борисенко, Н.Т. Кузнецов* // Синтез и строение изомеров металлоборанового комплекса цис-Pt(PPh3)2B10H10. // Ж. неорган. химии, 1983, Т.28, №9, С.2234-2239.

5.3 Комплексные смешанные додека- и декабораты

Одной из особенностей реакционной способности воднорастворимых додека- и декаборатов является способность к образованию смешанных (координационных) соединений различного состава:

$M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$; $M^+ = K^+ - Cs^+, Tl^+$; $X^- = Cl^- - I, BH_4^-, CN^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$

$M_2B_{10}H_{10}\cdot MX$; $M^+ = K^+ - Cs^+, Tl^+$; $X^- = NO_3^-, BH_4^-$

Известны также смешанные соединения со сложными катионами и анионами:

$[Co(NH_3)_5NO_3]_4B_{12}H_{12}(NO_3)_2$, $[CrEn_3]B_{12}H_{12}(NO_3)$, $[Co(NH_3)_5H_2O]_4B_{10}H_{10}(NO_3)_2$, $[Cr(NH_3)_5BrO_3]_2B_{10}H_{10}(BrO_3)_2$ и т.п. [1–14].

Возможности образования таких комплексов весьма широки. Систематически изучен ряд додекаборат-галогенидов щелочных металлов состава $M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$, где $M^+ = K^+ - Cs^+$ и $X^- = Cl^- - I^-$, на примере которого выполнены обобщения о склонности додекаборатов к образованию смешанных комплексов. Методом физико-химического анализа установлено, что в системах $M_2B_{12}H_{12} - MX - H_2O$ образуются только соединения с отношением $M_2B_{12}H_{12} : MX = 1:1$. Все системы изучены при 25°С изотермическим методом. Эти данные опровергают утверждения некоторых авторов о синтезе комплексов состава $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot 1{,}5\cdot CsCl\cdot H_2O$, $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsCl\cdot H_2O$ и т.д. [15, 16].

На рис. 5.3.1 представлена изотерма растворимости системы $K_2B_{12}H_{12} - KCl - H_2O$ при 25°С, которая является единственной из всей серии $M_2B_{12}H_{12} - MX - H_2O$, где не наблюдается образование смешанной соли.

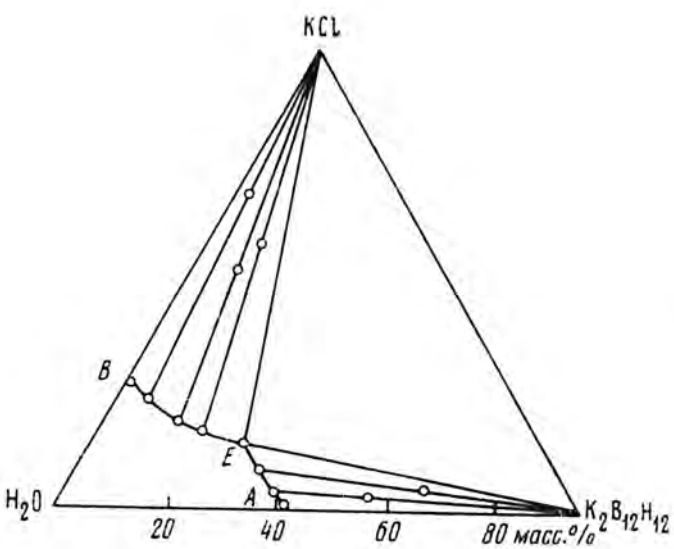


Рис. 5.3.1. Изотерма растворимости системы $K_2B_{12}H_{12} - KCl - H_2O$ при 25°С

Изотерма растворимости состоит из двух ветвей – ветви кристаллизации хлорида калия KCl (BE) и ветви кристаллизации *клозо*-додекабората калия $K_2B_{12}H_{12}$·(AE). Во всех остальных случаях серии изотермы растворимости состоят из трёх ветвей – ветви кристаллизации галогенидов щелочных металлов, ветви кристаллизации смешанной соли – *клозо*-додекаборат-галогенидов щелочных металлов и ветви кристаллизации *клозо*-додекаборатов щелочных металлов. Образующиеся в системах смешанные соли инконгруэнтно растворимы в воде, т.е. не могут быть перекристаллизованы в воде без разложения. На рис. 5.3.2 и 5.3.3 представлены изотермы растворимости некоторых систем этой серии: $K_2B_{12}H_{12}$ – KBr – H_2O (рис. 5.3.2) и $Cs_2B_{12}H_{12}$ – CsCl – H_2O (рис. 5.3.3), причём особенностями последней системы являются: самая низкая растворимость среди всех смешанных соединений этой серии при данной температуре, очень небольшая область существования $Cs_2B_{12}H_{12}$· CsI, а также очень узкие области существования CsI и $Cs_2B_{12}H_{12}$, что указывает на трудности выделения их в чистом виде из данной системы.

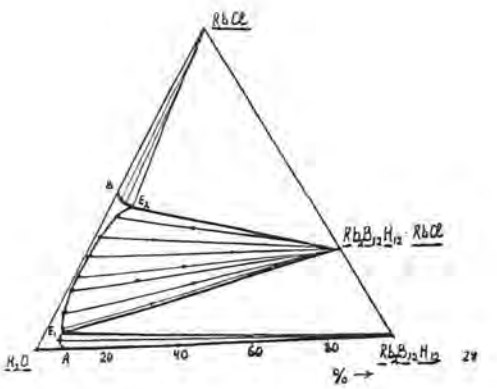


Рис. 5.3.2. Изотерма растворимости системы $Rb_2B_{12}H_{12}$ – RbCl – H_2O при 25°C.

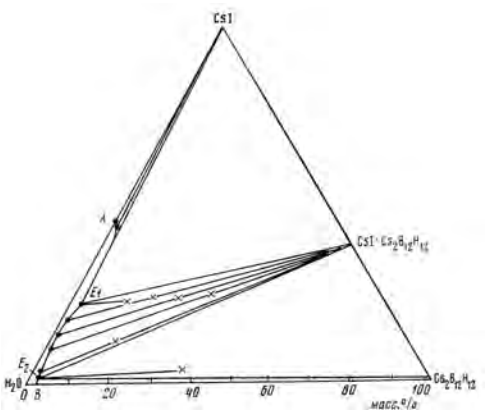


Рис. 5.3.3. Изотерма растворимости системы $Cs_2B_{12}H_{12}$ – CsI – H_2O при 25°C.

Рентгеноструктурное исследование серии $M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$ показало, что все додекаборат-галогениды щелочных металлов изоструктурны, кристаллизуются в квазикубической (ромбической) сингонии и различаются только параметрами элементарных ячеек (таблица 5.3.1). Так, для примера в таблице 5.3.2 приведены данные РСА по $M_2B_{12}H_{12}\cdot MI$ из [14].

Таблица 5.3.1. Кристаллографические данные $M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$ (Å) [10]

Соединение \ X^-	Cl^-	Br^-	I^-
$K_2B_{12}H_{12}$Ч	-	a=6,82 b=9,34 c=9,95	a=6,90 b=9,50 c=10,16
$Rb_2B_{12}H_{12}$Ч	a=6,99 b=9,62 c=10,13	a=6,96 b=9,55 c=10,17	a=7,08 b=9,71 c=10,34
$Cs_2B_{12}H_{12}$Ч	a=7,14 b=9,85 c=10,36	a=7,11 b=9,80 c=10,43	a=7,20 b=9,98 c=10,71

Таблица 5.3.2. Кристаллографические данные $M_2B_{12}H_{12}\cdot MI$ (Å) [14]

Кристаллографические данные \ Катион	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+
Сингония	Ромбоэдрическая (тригональная)			
Пространственная группа	$R\bar{3}m$			
Парамеры решетки (Å) a c	 10,239(7) 11,278(9)	 10,404(7) 11,555(9)	 10,678(7) 11,972(9)	 10,364(7) 11,444(9)
Число формульных единиц в ячейке	3	3	3	3
Вычисленная плотность в г/см^3	1,878	2,415	2,812	1,511
Молярный объём, см^3/моль	205,57	217,44	237,32	213,70
Число рефлексов	7756	10894	5746	7483
R_{int}; R_s	0,021; 0,010	0,082; 0,034	0,042; 0,020	0,018; 0,010

Кристаллическая структура $K_2B_{12}H_{12}\cdot KBr$ приведена на рис. 5.3.4.

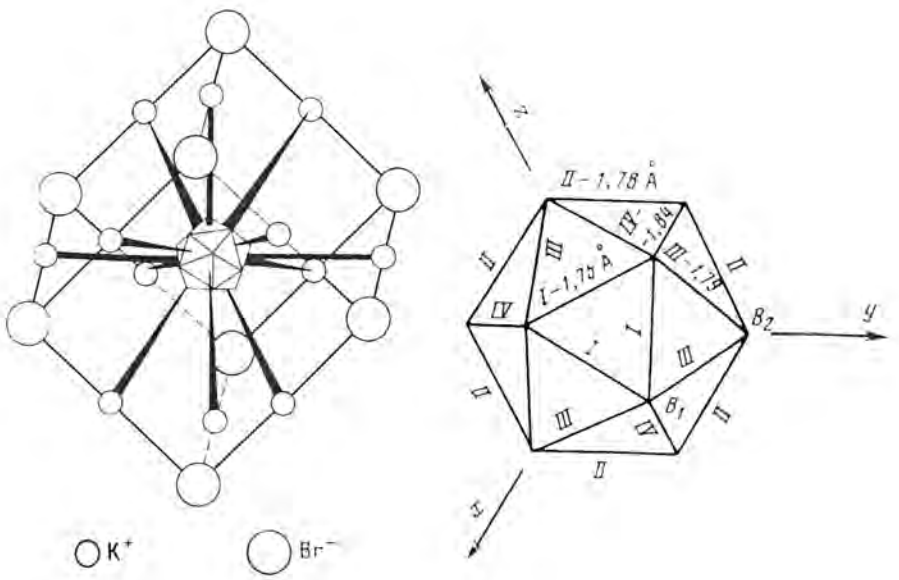


Рис. 5.3.4. Кристаллическая структура $K_2B_{12}H_{12}$ (слева) и межатомные расстояния B-B в $K_2B_{12}H_{12}{\cdot}KBr$ (справа).

Атомы брома располагаются в вершинах ячейки, атомы калия находятся в серединах рёбер ромбоэдрической ячейки, а в центре ячейки располагается анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. В полиэдре $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно отметить 4 группы B-B связей: I-1,75(2) Å; II-1,78(2) Å III-1,79(2) Å IV-1,84 Å. Направления связей B-H близки к направлениям прямых, проведённых через центр икосаэдра и центры соответствующих атомов бора, а длины этих связей находятся в пределах 1,09(8)-1,19(8) Å. По характеру искажения борного остова B_{12} в сравнении с идеальным икосаэдром видно, что основное воздействие на анион оказывают атомы металла, образующие вокруг него почти правильный кубооктаэдр. Такое окружение приводит к некоторому уменьшению длин B_1-B_1^1-связей и соответственно к увеличению длин B_1-B_2 и B_1-B_2^1 связей. Четыре аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ располагаются вокруг калия в виде квадрата, а два галогена достраивают этот квадрат до октаэдра. Атомы калия образуют вокруг брома полиэдр в форме почти правильного октаэдра. В структурах $M_2B_{12}H_{12}{\cdot}MX$ расстояния M-H находятся в пределах 3,02-3,46 Å. Кристаллическая структура $K_2B_{12}H_{12}{\cdot}KBr$, а также и другие члены серии $M_2B_{12}H_{12}{\cdot}MX$ имеют определённое сходство со структурой перовскита $CaTiO_3$ [22, 23]. Более низкая симметрия ячейки $K_2B_{12}H_{12}{\cdot}KBr$ объясняется тем, что в основе псевдокубической структуры перовскита лежит упаковка из сферических ионов, тогда как в данном случае упаковка включает в себя ионы не только сферической формы. На рис. 5.3.5 представлены кристаллические структуры $M_2B_{12}H_{12}{\cdot}MI$ (M^+=K^+-Cs^+).

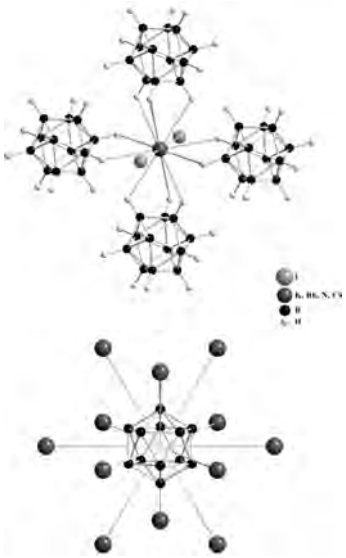


Рис. 5.3.5. Координационное окружение катиона M^+ (сверху) и анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в $M_3I[B_{12}H_{12}]$ (снизу).

К этому ряду солей относится также и смешанный комплекс $(NH_4)_2B_{12}H_{12}\cdot NH_4X$ (X=Cl^--I^-), близкие соответствующим солям калия и рубидия из-за близости ионных радиусов NH^+, K^+ и Rb^+ с координацией вокруг катиона, галогена и аниона. Кристаллографические данные приведены в табл. 5.3.1 и 5.3.2, а на рис. 5.3.6 приведена кристаллическая структура $(NH_4)_2B_{12}H_{12}\cdot NH_4I$.

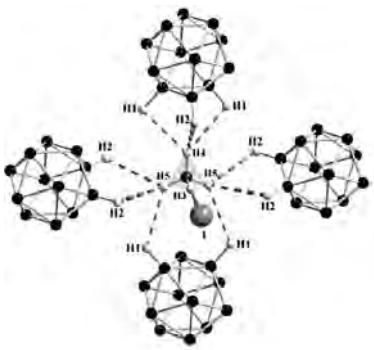


Рис. 5.3.6. Система водородных связей в $(NH_4)_3I[B_{12}H_{12}]$

Особенностью её структуры, как и структуры $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$, является гидрид-протонное взаимодействие между катионом NH_4^+ и анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$: $B\text{-}H^{\delta-}\ldots H^{\delta+}$ - N (рис. 5.3.7).

Рис. 5.3.7. Контакты B – $H^{\delta-}$ . . . $^{+\delta}$H – N в структуре $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$.

На примере кристаллической структуры $K_2B_{12}H_{12}\cdot KBr$ и рентгенографических данных по всем остальным и смешанным додекаборатам щелочных металлов был проведён анализ координационных полиэдров и геометрических пределов устойчивых смешанных соединений [10]. Установлено три наиболее важных фактора, определяющих геометрические критерии границ существования смешанных солей этого типа:

– В структуре $K_2B_{12}H_{12}\cdot KBr$ вокруг иона калия располагаются 4 аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в форме слегка искажённого квадрата, а два бромид-иона достраивают этот квадрат до искажённого октаэдра. Размер иона $B_{12}H_{12}^{2-}$ значительно больше размеров ионов K^+ и Br^-, вследствие чего устойчивость описанного координационного полиэдра в значительной степени зависит от размера катиона, минимальное значение радиуса которого можно найти из соотношения:
$R_{min} = R_x\text{-}\sqrt{2} - R_x\text{-} = 0{,}414R_x\text{-}$
Вычисленный минимальный радиус аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ равен 3,23 Å [17]. Следовательно, минимальный радиус катиона, для которого такая координация ещё устойчива, равен 1,34 Å. Поскольку радиус иона K^+ как раз равен этой величине, а радиус иона Na^+ значительно меньше (радиус Na^+ равен 1,02 Å [24]), поэтому смешанные соли на основе додекабората натрия не получены.
– Аналогичный расчёт пределов устойчивости октаэдра из катионов металла вокруг аниона X^- показал, что в роли X^- в смешанных солях могут выступать все галогенид-ионы, только для F^- нужны катионы большого размера.
– Важной характеристикой, определяющей границы существования додекаборат-галогенидов, является сумма ионных диаметров металла и галогенида, вычисленная на основе данных кристаллохимических таблиц [18]. Эта сумма не может быть меньше величины, характеризующей предельное расстояние, на которое могут приблизиться друг к другу два аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, т. е. не меньше $D_{B_{12}H_{12}^{2-}}$ - 6,46 Å ($D_{M^+} + D_{X^-} \leq D_{B_{12}H_{12}^{2-}}$). Параметр элементарной ячейки смешанной соли (a) должен превышать это значение. Расчётные данные хорошо согласуются с результатами экспериментов с применением метода физико-химического анализа систем – смешанные соли с ионами Na^+ и F^- отсутствуют (табл. 5.3.3).

Таблица 5.3.3. Значение сумм диаметров (Å) ионов металлов и галогенов [10] в $M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$

M^+ \ X^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Na^+	4,62	5,58	5,88	6,36
K^+	5,32	6,28	6,58	7,06
Rb^+	5,64	6,69	6,90	7,38
Cs^+	5,94	6,92	7,22	7,70

В таблице 5.3.3 приведена граница существования смешанных солей. Возможность существования додекаборат-фторидов существует для катионов, радиус которых превышает 2 Å. Подтверждением вышеуказанных условий, особенно последнего, являются найденные необычные тепловые множители неводородных атомов в $K_2B_{12}H_{12}\cdot KBr$ [10]: высокие для иона K^+ и сравнительно низкие для атомов бора, что объясняется несоответствием между суммой ионных диаметров K^+ и Br^-, равной 6,58 Å и расстоянием между анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$, равным 6,87 Å. Эта разница – 0,29 Å может определять относительно высокие тепловые колебания атомов брома и калия. Электростатическое взаимодействие между ионами K^+ и Br^-, «стремящиеся» сблизить их до расстояния – суммы ионных радиусов, как бы сжимает анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ и тем самым снижает возможность тепловых колебаний атомов бора. Однако это усилие уравновешивается силами отталкивания, возникающими при сближении анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$. Возникающей в результате двух противодействующих усилий напряжённостью кристаллической структуры можно объяснить сравнительную трудность получения додекаборат-бромида калия и додекаборат-хлорида рубидия, а также невозможность получения додекаборат-фторидов щелочных металлов. С другой стороны, увеличение величины радиусов катионов и галогенов будет приводить к уменьшению сил отталкивания между анионами $B_{12}H_{12}^{2-}$ и тем самым к упрочнению структуры, т. е. существует оптимальное соотношение размеров катионов и галогенов для образования наиболее устойчивой смешанной соли на основе додекабората того же металла. На этом основании было дано объяснение факту наименьшей растворимости в воде додекаборат-бромидов рубидия и цезия по сравнению с соответствующими додекаборат-хлоридами и додекаборат-иодидами (рис. 5.3.8) [10], поскольку растворимость ионной соли в воде определяется в основном энергией кристаллической решётки и энергией гидратации.

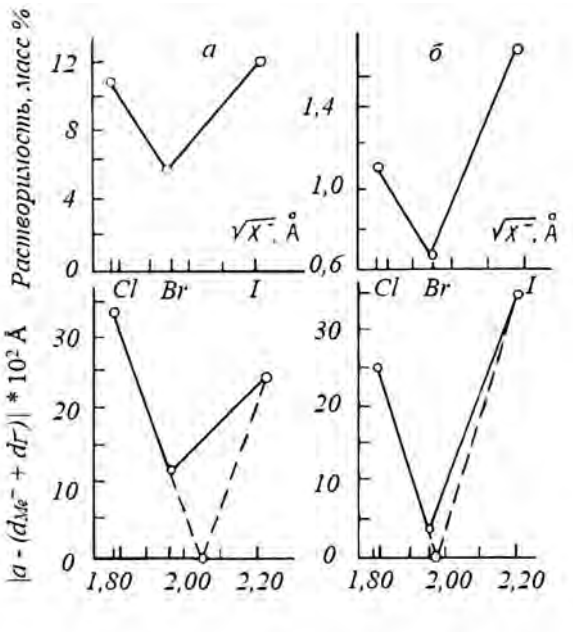


Рис. 5.3.8. Зависимость растворимости додекаборат-галогенидов щелочных металлов от их кристаллохимических характеристик: а – $Rb_2B_{12}H_{12} \cdot CsX$; б – $Cs_2B_{12}H_{12} \cdot CsX$

В данном случае степень напряжённости кристаллической структуры можно характеризовать различием между оптимальным значением межатомных расстояний металл–галоген, взятом из кристаллохимических таблиц [18], и аналогичным расстоянием в каждой конкретной смешанной соли. Как видно, характер изменения этих величин в пределах каждого ряда хорошо коррелируется.

Изоструктурность додекаборат-галогенидов щелочных металлов подтверждается близостью их ИК-спектров [6] (табл. 5.3.4) (рис. 5.3.9) [3, 19, 20].

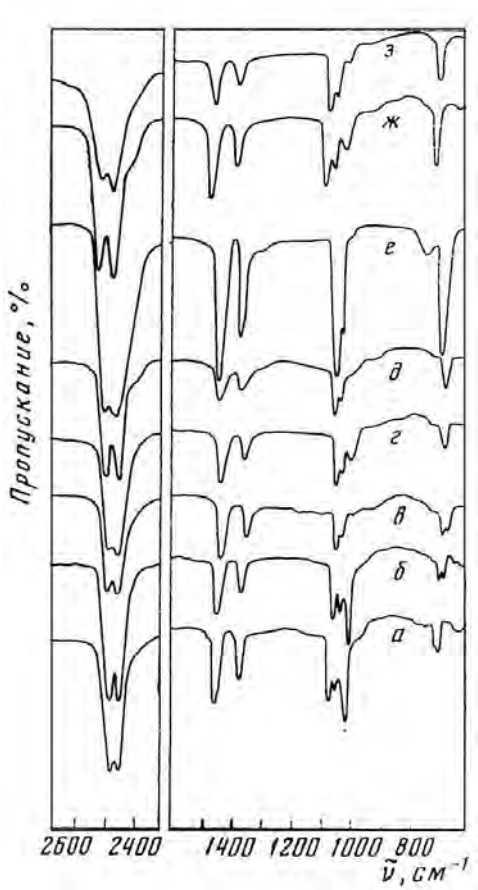


Рис. 5.3.9. ИК спектры: а – $K_2B_{12}H_{12}$·KBr; б – $K_2B_{12}H_{12}$·KI; в – $Rb_2B_{12}H_{12}$·RbCl; г – $Rb_2B_{12}H_{12}$·RbBr; д – $Rb_2B_{12}H_{12}$·RbI; е – $Cs_2B_{12}H_{12}$·CsCl; ж – $Cs_2B_{12}H_{12}$·CsBr; з – $Cs_2B_{12}H_{12}$·CsI

Таблица 5.3.4. ИК-спектры додекаборат-галогенидов щелочных металлов

Соединение	Валентные колебания B-H связи, $см^{-1}$	Колебания остова B, $см^{-1}$	
$K_2B_{12}H_{12}$· KBr	2530/2480	1080/1060	720
$K_2B_{12}H_{12}$· KI	2500/2470	1080/1060	720
$Rb_2B_{12}H_{12}$· RbCl	2530/2490	1090/1065	740/720
$Rb_2B_{12}H_{12}$· RbBr	2520/2480	1080/1060	720
$Rb_2B_{12}H_{12}$· RbI	2500/2470	1080/1060	720
$Cs_2B_{12}H_{12}$· CsCl	2500/2470	1080/1060	740/720
$Cs_2B_{12}H_{12}$· CsBr	2480/2450	1080/1060	730/710
$Cs_2B_{12}H_{12}$· CsI	2500/2470	1070/1055	730/710

Сравнительный анализ ИК-спектров позволяет сделать следующие заключения.

Во всех случаях наблюдается дублетное расщепление основных полос поглощения в области частот валентных колебаний связей B-H (2480 $см^{-1}$) и деформационных колебаний остова B_{12} (1070 и 720 $см^{-1}$), характеризующих анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ [20]. Степень дублетного расщепления ($\Delta\nu$) колеблется в пределах 15-50 $см^{-1}$ без чёткой зависимости от природы катиона и галогена. Можно отметить, что это дублетное расщепление, видимо, связано с положением симметрии кристаллов при переходе от кубических $M_2B_{12}H_{12}$ к квазикубическим (ромбическим) $M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$ и связанным с этим искажением икосаэдров $B_{12}H_{12}^{2-}$ под влиянием окружения. На рис. 5.3.9 приведены области ИК спектров додекаборат-галогенидов щелочных металлов с расщеплением полос поглощения [6].

Термостабильность всех смешанных солей на основе додекаборатов щелочных металлов колеблется в весьма узких температурных пределах, так, в частности, температура первого эндоэффекта находится в интервале 500-570°C, практически независимо от природы катиона и галогена. Деструкция сопровождается увеличением массы образцов и образованием боридов или оксидов щелочных металлов и B_2O_3. Термограммы смешанных додекаборат-галогенидов сходны между собой. $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsBr$. В таблице 5.3.5 приведены некоторые физические и физико-химические характеристики додекаборат-галогенидов щелочных металлов.

Таблица 5.3.5. Некоторые физические и физико-химические характеристики $M_2B_{12}H_{12}\cdot MX$

Соединение	Показатель преломления	Пикнометрическая плотность (г/$см^3$) при 25°C	Растворимость г/100г H_2O при 25°C
$K_2B_{12}H_{12}\cdot KBr$	1,735	2,08	57,28
$K_2B_{12}H_{12}\cdot KI$	1,716	1,91	85,34
$Rb_2B_{12}H_{12}\cdot RbCl$	1,641	2,045	10,71
$Rb_2B_{12}H_{12}\cdot RbBr$	1,735	2,34	5,607
$Rb_2B_{12}H_{12}\cdot RbI$	1,724	2,405	11,65
$Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsCl$	1,641	2,56	1,11
$Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsBr$	1,724	2,67	0,672
$Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsI$	1,735	2,86	1,67

Отсутствие чёткой закономерности изменения показателей преломления в зависимости от катиона или аниона объясняется тем, что определены усреднённые значения показателей преломления. Ход изменения пикнометрической плотности смешанных солей соответствует общеизвестным закономерностям. О растворимости солей было упомянуто ранее, и, как следовало ожидать, наблюдается её уменьшение при переходе от солей калия к соответствующим солям цезия. В пределах групп смешанных солей с одинаковым катионом минимальная растворимость приходится на додекабарат-бромиды, что, видимо, объясняется особенностями кристаллической структуры.

Структура и совокупность свойств додекаборат-галогенидов щелочных металлов позволяют этот класс отнести к координационным соединениям, и, возможно, целесообразно их изображать в форме $[M_3B_{12}H_{12}X]$ или $M_2X[B_{12}H_{12}]$ [10]. Додекабораты и декабораты щелочных металлов образуют также смешанные соли с другими анионами, кроме галогенидных.

В [13] представлены данные по синтезу, структуре и свойствам смешанных дека- и додекаборатов щелочных металлов с соответствующими борогидридами состава $M_2B_{12}H_{12}\cdot MBH_4$ и $M_2B_{10}H_{10}\cdot MBH_4$ с $M^+ = K^+$, Rb^+ и Cs^+. Смешанные соли синтезировали осаждением или кристаллизацией из водных растворов. Смешанные соли с катионом натрия в этих системах не образуются. Таким образом, синтезированы следующие соединения:

$K_2B_{10}H_{10}\cdot KBH_4$ $K_2B_{12}H_{12}\cdot KBH_4$
$Rb_2B_{10}H_{10}\cdot RbBH_4$ $Rb_2B_{12}H_{12}\cdot RbBH_4$
$Cs_2B_{10}H_{10}\cdot CsBH_4$ $Cs_2B_{12}H_{12}\cdot CsBH_4$

В отличие от додекаборатов галогенидов щелочных металлов додекаборат-борогидриды не изоструктурны, причём от додекаборат-борогидрида цезия к додекаборат-тетрагидроборату калия наблюдается тенденция к понижению симметрии. Для ряда $M_2B_{10}H_{10}\cdot MBH_4$ получены аналогичные результаты. Этот факт вполне согласуется со сделанными в [10] выводами о существовании оптимальных соотношений ионных радиусов катионов и анионов при образовании смешанных солей. В данном случае соотношение этих размеров для цезиевых солей значительно ближе к оптимальному, что и вызывает понижение симметрии.

В ИК спектрах смешанных солей также наблюдается расщепление основных полос поглощения, отвечающих колебаниям связей $B\text{-}H_4$ борного остова B_{12}, причём в отличие от ИК спектров додекаборат-галогенидов с их дублетным расщеплением B-H и B_{12} независимо от природы катионов и галогенов в данном случае проявляется весьма существенная зависимость характера ИК спектров от природы катиона. Так, в $K_2B_{10}H_{10}\cdot KBH_4$ в области 2500 $см^{-1}$ имеется квинтет в $Rb_2B_{10}H_{10}\cdot RbBH_4$ – квартет, а в $Cs_2B_{10}H_{10}\cdot CsBH_4$ – триплет. Аналогичная зависимость наблюдается и в характере ИК спектров соединений $M_2B_{12}H_{12}\cdot MBH_4$.

Термограммы $M_2B_nH_n\cdot MBH_4$ (n = 10, 12) весьма сходны между собой, температура начала термоокисленной деструкции находится в сильной зависимости от природы катиона и аниона. Наиболее устойчив комплекс $Rb_2B_{12}H_{12}\cdot RbBH_4$, а наименее устойчив $Cs_2B_{10}H_{10}\cdot CsBH_4$, причём если соединения в ряду $M_2B_{10}H_{10}\cdot MBH_4$ значительно более термостабильны по сравнению с соответствующими солями $M_2B_{10}H_{10}$, то в случае $M_2B_{12}H_{12}\cdot MBH_4$ смешанные соли термически менее стабильны соответствующих $M_2B_{12}H_{12}$. По-видимому, объяснение этому факту лежит в особенностях строения смешанных соединений.

В [4] представлены экспериментальные данные по синтезу, структуре и свойствам смешанных соединений состава $M_2B_nH_n\cdot MNO_3$, где n = 10, 12; $M^+ = Rb^+$, Cs^+. Методом физико-химического анализа установлено, что в этих системах образуются только соединения с отношением $B_{12}H_{12}^{2-}:NO_3^- =$ 1:1 (рис. 5.3.10), причём образование конгруэнтно растворимых дека- и додекаборат-нитратов цезия происходит в широком диапазоне концентраций.

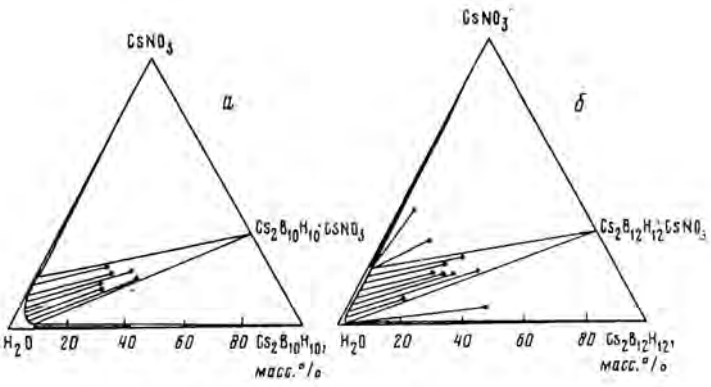


Рис. 5.3.10. Диаграммы растворимости системы $Cs_2B_{10}H_{10}$ – $CsNO_3$ – H_2O (а) и $Cs_2B_{12}H_{12}$ – $CsNO_3$ – H_2O (б).

Сравнение рентгенограмм $M_2B_nH_n \cdot MNO_3$ ($M^+ = Rb^+$, Cs^+) с соответствующими рентгенограммами $M_2B_{12}H_{12} \cdot MX$ ($M^+ = Rb^+$, Cs^+; $X = Cl^-$, Br^-, I^-) показывает относительное понижение симметрии у смешанных соединений с нитратами, связанное с более низкой симметрией аниона NO_3^- по сравнению с галогенид-ионами. В таблице 5.3.6. приведены ИК-спектроскопические данные для $M_2B_nH_n \cdot MNO_3$ ($M^+ = Rb^+$, Cs^+; n = 10, 12)

Таблица 5.3.6. ИКС данные для $M_2B_nH_n \cdot MNO_3$ ($M^+ = Rb^+$, Cs^+; n = 10, 12)

Соединение	$\upsilon_{B\text{-}H}$, $см^{-1}$		$\upsilon_{B\text{-}B}$, $см^{-1}$		$\upsilon_{N\text{-}O}$, $см^{-1}$	
$Rb_2B_{10}H_{10} \cdot RbNO_3$	2450/2470	2530/2550	1030/1090	680	1390	835
$Cs_2B_{10}H_{10} \cdot CsNO_3$	2420/2450	2520/2570	1020/1050	665/680	1380	830
$Rb_2B_{12}H_{12} \cdot RbNO_3$	2490/2510		1060/1080	720/770	1380	830
$Cs_2B_{12}H_{12} \cdot CsNO_3$	2440/2480		1070/1085	720/770	1380	840

В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связи N-O в анионе NO_3^-, а также наблюдается типичное для смешанных додекаборатов дублетное расщепление основных полос поглощения связей B-H (2480 $см^{-1}$) и связей B-B в B_{12}- остове (720 и 1080 $см^{-1}$). В ИК-спектрах смешанных декаборат-нитратах наблюдается дублетное расщепление полос поглощения связей B-H, однако присутствуют четыре полосы из-за наличия двух типов B-H связей (апикальных и экваториальных) в исходном соединении $M_2B_{10}H_{10}$.

При изучении термических свойств дека- и додекаборат-нитратов рубидия и цезия установлено, что процесс термоокислительной деструкции у всех соединений протекает идентично: сильная экзотермическая реакция в области 600-700°C для декаборат-нитратов и 600-800°C для додекаборат-нитратов носила взрывной характер и сопровождалась выбросом вещества. Стабильность повышается от дека- к додекаборат-нитратам. Что касается влияние катиона, то у декаборатов термостабильность понижается от Rb^+

к Cs^+, а у додекаборатов – наоборот. Таким образом, с точки зрения термических свойств при использовании $M_2B_nH_n \cdot MNO_3$ в качестве компонентов взрывных устройств, видимо, лучше всего подходит $Cs_2B_{10}H_{10} \cdot CsNO_3$.

Для синтезированных смешанных солей $M_2B_nH_n \cdot MNO_3$ измерены пикнометрическая плотность и растворимость в H_2O при 25°С (табл. 5.3.7).

Таблица 5.3.7. Растворимость в H_2O при 25^0С и пикнометрическая плотность $M_2B_nH_n \cdot MNO_3$ ($M^+ = Rb^+, Cs^+$; n=10, 12) [4]

Соединение	Плотность, г/см^3	Растворимость, г/100г H_2O
$Rb_2B_{10}H_{10} \cdot RbNO_3$	2,12	16,66
$Cs_2B_{10}H_{10} \cdot CsNO_3$	2,54	7,90
$Rb_2B_{12}H_{12} \cdot RbNO_3$	2,05	6,56
$Cs_2B_{12}H_{12} \cdot CsNO_3$	2,83	1,62

В [7] представлены данные по изучению системы $Cs_2B_{12}H_{12}$ - Cs_2SO_4 - H_2O при 25°С и установлено, что в данной системе не наблюдается образования смешанной соли $Cs_2B_{10}H_{10} \cdot Cs_2SO_4$ в широком интервале концентраций.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 5.3

1. *E.L. Muetterties, J.H. Balthis, Y.T. China et al.,* Inorg. Chem., v. 3, p. 444, 1964.
2. *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук,* Журн. неорган. химии, т. 16, с. 1166, 1971.
3. *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук, О.А. Канаева,* Журн. неорган. химии, т. 20, с. 2557, 1975.
4. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов, О.О. Сосновская, Л.В. Гоева,* Журн. неорган. химии, т. 25, с. 2380, 1980.
5. *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук, К.А. Солнцев,* Журн. неорган. химии, т. 32, с. 803, 1987.
6. *Н.Т. Кузнецов, Г.С. Климчук, О.А. Канаева, К.А. Солнцев,* Журн. неорган. химии, т. 21, с. 927, 1976.
7. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов, О.О. Сосновская,* Журн. неорган. химии, т. 23, с. 2869, 1978.
8. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов, О.О. Сосновская, С.А. Воронина,* Журн. неорган. химии, т. 23, с. 3347, 1978.
9. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов, О.О. Сосновская,* Журн. неорган. химии, т. 26, с. 1153, 1981.
10. *К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, В.К. Трунов и др.,* Журн. неорган. химии, т. 22, с. 3200, 1977.
11. *J.H. Balthis,* Pat. 3411890 USA, 1968.
12. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов, О.О. Сосновская,* Журн. неорган. химии, т. 31, с. 3215, 1986.
13. *О.А. Канаева, Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев,* Журн. неорган. химии, т. 35, с. 2500, 1990.
14. *I. Tiritiris, Th. Schleid, Z. Anorg.* Allg. Chem., bd. 29b, s. 1390, 2003.
15. *H.C. Miller, E.L. Muetterties,* Пат. Великобритании 956256, 1964.
16. *H.C. Miller, E.L. Muetterties,* Пат. США 3169045, 1965.
17. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука, 468 с., 2009.
18. *Г.Б. Бокий,* Кристаллохимия, М. Наука, 1971.
19. *E.L. Muetterties, R.E. Merrifield, H.C. Miller, W.H. Knoth, J.R. Downing,* J. Amer. Chem. Soc., v. 84, p. 2506, 1962.
20. *L.A. Leites, S.S. Bukalov, A.P. Kurbakova at all,* Spectrochimica Acta, vol. 38A, p. 1047, 1982; L.A. Leites, Chem. Rev., vol. 92, p. 279, 1992.
21. Патент США 3126305, 1964.
22. Патент Великобритании 989925, 1965.
23. *А. Уэллс,* Структурная неорганическая химия, Мир, т. 3, 1988.
24. *Н. Гринвуд, А. Эрншо,* Химия элементов, т. 1, М. БИНОМ, 2008, с. 80.

5.4 Реакции полиэдрического расширения борного остова в $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12). Гетеро- и металлобораны

Химия металлобарановых кластеров быстро развивалась с первых основополагающих работ Хоторна и сотр. [1] по металлокарборанам и Гринвуда с сотр. по металлоборанам [2, 3] в 1965 году. Были синтезированы сотни металлобарановых соединений [1-6, 12-14]. Однако, несмотря на обширную информацию по синтезу, характеристике, электронной структуре и реакционной способности, до сих пор не так просто получить определённые металлобораны конструктивным или прямым путём, а особенно путём раскрытия борного остова и внедрения в него атомов переходных или непереходных элементов.

В основе развития этой области как важной части металлонеорганической и координационной химии [8, 9, 137] лежат два фундаментальных положения:

1. Общие структурные факторы, управляющие геометрией (в общем топологией) и электронным распределением в остовах барановых и металлических кластеров. В первую очередь это правило Уэйда-Мингоса-Рудольфа (рассмотренные в главах 2 и 3) [16, 140, 141], обобщения Липскома и Уильямса. Примером такого удовлетворительного соответствия между барановыми и металлическими системами могут служить анионы $B_6H_6^{2-}$ и $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$: оба относятся к октаэдрическим *клозо*-полиэдрам и имеют по 7 остовных электронных пар, что предполагает сходство в их общей электронной структуре.

2. Принципы изолобальной аналогии Р. Хоффмана [138], устанавливающей сходство между металло- и элементоорганическими фрагментами на основе сходства и числа граничных орбиталей, их симметрии, энергии и формы, а также числа электронов на них. В табл. 5.4.1 приведены примеры таких фрагментов [9].

Таблица 5.4.1. Общие полиэдрические кластерные фрагменты.

Фрагмент	Электронный вклад в остов	Фрагмент	Электронный вклад в остов
BH	2	$(CO)_2Ni$	2
CH	3	$(CO)_3Ni$	4
NH	4	$(CO)_3Co$	3
SH	5	$(CO_3)Fe$	2
N:, P:	3	$[(C_6H_5)_3P]_2Ni$	2
S:	4		
C_5H_5Co	2		
C_5H_5Ni	3		

Естественно, после установления структурной аналогии между барановыми структурами и металлическими кластерами логично возник вопрос о существовании промежуточных структур, в которых один или несколько атомов металлов входят в барановый остов с образованием металлоборанов. Они как бы объединяют кластеры бора с кластерами металлов и являются своеобразным стендом для оценки электронной совместимости (или несовместимости)

металлических и борановых фрагментов. Непременным условием отнесения соединений к металлоборанам является наличие непосредственной связи между атомом металла и бора, т. е. внедрение атома (или атомов) металла в борный остов. Полиэдрические металлобораны могут быть образованы как внедрением атома металла в борный *клозо*-полиэдр, так и путём «захлопывания» *нидо*-структуры, но в обоих случаях происходит увеличение числа вершин полиэдра, и образующийся *клозо*-металлоборан можно рассматривать как комплекс металла с *нидо*-борановым лигандом, содержащим (n-1) вершин. Вначале полагали, что полиэдры в этих металлоборанах будут идентичными исходным борным полиэдрам, т. е. до внедрения металлических фрагментов. Однако с развитием химии полиэдрических металлоборанов было обнаружено множество полиэдрических металлоборановых структур топологически отличающихся от исходных, не содержащих фрагменты полиэдров [119]. Это особенно относится к 9-ти и 10-вершинным металлоборановым полиэдрам, в которых координационное число металла равно 6, тогда как соответствующий полиэдр (без атома металла) имеет 4 и 5 вершин. Было отмечено, что такие «аномальные» металлоборановые полиэдры имеют только 2n остовных электронов вместо ожидаемых 2n+2 (как это требует правило Уэйда). Металлобраны такого типа получили название *изоклозо*-структуры и могут быть получены из *клозо*-структур с тем же числом вершин путём DSD-перегруппировки (рис. 5.4.1).

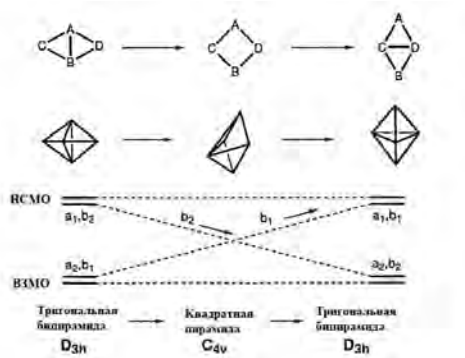


Рис. 5.4.1. Возможные перегруппировки в пятивершинных кластерах и возникающее в их ходе перекрывание орбиталей.

Одним из важных свойств многих дельтаэдрических бороводородных структур является лабильность (нежёсткость) борных полиэдров [62, 149], что отражается в перегруппировках дельтаэдров в зависимости от температуры или от других факторов. Электронная пара в 11-*клозо/изоклозо*-вершинных полиэдрах отличается от таковой в 9-ти и 10-*клозо/изоклозо*-вершинниках наличием 6-координационной вершины, что объясняется топологической невозможностью 11-вершинного полиэдра иметь только вершины с к.ч. 4 и 5 [119]. Причина аномального электронного подсчёта в *изоклозо*-структурах 2n вместо 2n+2, как положено по правилу Уэйда, послужила поводом для ряда предположений [119]. Идеи по обоснованию этой аномалии включают постулирование искажений по Яну-Теллеру, устанавливающих орбитальные вырождения в области

Таблица 5.4.2. Типы полиэдров, образующихся в реакциях полиэдрического расширения $B_nH_n^{2-}$ с образованием металлоборанов

Число вершин в исходном полиэдре.	Внедряемый анион металла															
	Анион	Ni	Ru	Rh	Ir	Pd	Pt	Os	Re	Sn	Ge	Pb	Sb	Bi	Al	Cu	W
6	$B_6H_6^{2-}$	NiB_6 Ni_3B_6															
7	$B_7H_7^{2-}$				Ir_2B_8				Re_2B_7								W_2B_7 W_3B_8
8	$B_8H_8^{2-}$					Pd_2B_9	PtB_9 Pt_2B_9										
9	$B_9H_9^{2-}$	NiB_9						OsB_{10}					$SbBiB_{10}$	Bi_2B_{10}			
10	$B_{10}H_{10}^{2-}$	Ni_2B_{10}	RuB_{10}	Rh_2B_{10}		Pd_2B_{10} $PdPtB_{10}$	PtB_{10} Pt_2B_{10}			SnB_{11}	GeB_{11}	PbB_{11}	SbB_{11}	BiB_{11}	AlB_{11}	$Cu(B_{11})_2$	
11						PdB_{11}											
12	$B_{11}H_{11}^{2-}$ $B_{12}H_{12}^{2-}$	Ni_2B_{11}	RuB_{12}														

ВЗМО/НСМО [143, 144] и постулирование 4-орбитального (а не 3-орбитального) участия вершины с переходным металлом для обеспечения электронной пары. Более строгое обоснование электронной «аномалии» в *клозо/изоклозо*-полиэдрах даёт топология химического связывания в рамках только 3c-2e B-B-B связей в дельтаэдрических гранях без каких-либо 2c-2e связей или 2e связей, включающих более чем 3 орбитали как в n-центровых двухэлектронных каркасных связях в полиэдрических $B_nH_n^{2-}$ ($6 \le n \le 12$) [119]. Таким образом, рассмотрение топологий химического связывания в и*зоклозо*-металлоборановых полиэдрах с n вершинами, которые соответствуют теореме Эйлера [143-147], содержащих 2n-4 граней и 3n-6 рёбер такое же, как и в соответствующих *клозо*-полиэдрах, с тем же числом вершин. Если каждая вершина (т. е. нейтральный фрагмент BH или изобальный/изоэлектронный фрагмент) вносит три остовных (внутренних) орбиталей и два остовных электрона, тогда числа остовных орбиталей и электронов верны для 3c-2e связей в 2n-4 гранях, оставляя n-4 граней без связей 3c-2e. Более детальное понимание топологии этого химического связывания в *изоклозо*-металлоборанах можно получить, если удалить вершину с металлом, оставляя систему с открытой гексагональной гранью как в *нидо*-структуре, но с электронным подсчётом как в *клозе*-структуре. Например, 11-вершинные рутениевые металлобораны типа [(dippen)$RuB_{10}H_{10}$] и подобные структуры [27, 28] рассматриваются как содержащие 22 остовных электрона – по два от каждой вершины. Считается, что атом рутения в них имеет с.о.=+2, как в стабильном [(dippen)$Ru^{II}Cl_2$] и удаление вершины с (dippen)Ru^{2+} фрагментом оставляет анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ с 22 остовными электронами, которые образуют восемь 3c-2e B-B-B связей в 8-ми из 12 дельтаэдрических граней открытой структуры $B_{10}H_{10}^{2-}$ и три 2c-2e B-B связи на противоположных рёбрах открытой гексагональной грани, подобной альтернирующим C=C связям в бензоле. Анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ в металлобране [(dippen)$RuB_{10}H_{10}$] может рассматриваться как гексагаптолиганд, аналогично ареновому лиганду (типа C_6H_6) с тремя 2c-2e B-B связями по альтернирующим рёбрам открытого гексагона $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Подобным же образом металлобораны с 9 и 10 вершинами можно рассматривать, как содержащие лиганды $B_8H_8^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$ с одной гексагональной гранью и 2n-10 дельтаэдрических граней. Таким образом, металлобораны составляют класс соединений, промежуточный между кластерами бора, с одной стороны, и кластерами переходных металлов – с другой [2-6].

Известно много методов синтеза металлоборанов как нейтральных, так и в форме анионов. Наиболее распространённым методом синтеза металлоборанов является внедрение атомов металлов (одного или нескольких) с соответствующими группами (или без них) в борановый остов, хотя не исключаются и пути внедрения борных фрагментов в металлические кластеры [1-12a]. В этих процессах использование небольших фрагментов в большинстве случаев приводит к смеси различных металлоборанов, что требует последующего их разделения. Поскольку этот раздел книги посвящён процессам расширения полиэдрического боранового остова,

т. е. увеличения числа вершин полиэдра за счёт внедрения атома металла, то синтетические пути будут в основном ограничены этими рамками. Процесс внедрения металлического фрагмента в замкнутый борный полиэдр включает реакцию открытия полиэдра – образование *нидо*-структуры и его последующее окислительное закрытие металл-содержащим фрагментом, что является прямым проявлением остовных правил подсчёта электронов. Так, прибавление 2е к *клозо*-(2n+2)электронной системе превращают её в *нидо*-(2n+4)-систему. Двухэлектронное окисление этой *нидо*-системы снова восстанавливает замкнутый полиэдр. Это удобный метод превращения n-вершинных *клозо*-борановых систем в (n+1)-вершинные металлобораны – путь полиэдрического расширения. Известен также путь полиэдрического сжатия, включающий удаление одного (или большого числа) остовных атомов (в большинстве случаев – это удаление нейтральных BH вершин полиэдра) в n-вершинном полиэдре методом деградации основаниями с последующим окислительным замыканием *нидо*-структуры в *клозо*-(n-1)вершинник [91]. В таких реакциях, как полиэдрическое расширение, нет необходимости в выделении анионных частиц.

Развитие процессов полиэдрического расширения и сжатия как синтетических методов является важной стадией в систематизации химии кластеров бора, так как они показывают, что можно получить, по крайней мере, некоторую степень контроля над кластерными структурами, оперируя остовными электронами. В практическом плане процессы полиэдрического расширения более важны, чем полиэдрическое сжатие, которое кажется ограниченным и, по-видимому, более применимо к синтезу металлокарборанов, т. к. разложение основаниями бороводородных частиц приводит к обширному разложению полиэдрических структур в большей степени, чем просто удаление одного атома (вершины) в остове.

Термин «реакции полиэдрического расширения» впервые был введён Хоторном [7] применительно к реакции комплексообразования нейтральных карборанов $C_2B_{n-2}H_n$, в результате которого образуются металлокарбораны, полиэдрический остов которых увеличен по сравнению с исходным карбораном, то есть происходит внедрение атома металла в борный остов. Механизм образования металлокарборана включает образование аниона с открытым каркасом $[C_2B_{n-2}H_n]^{2-}$, в который внедряется атом (или атомы) металла, замыкая таким образом *нидо*-структуру с образованием *клозо*-металлокарборана. В дальнейшем реакции подобного типа были открыты и для ионных *клозо*-металлоборанов и других карборанов, причём возможность внедрения более чем одного атома металла (а иногда и неметалла) приводит к большому разнообразию образующихся соединений. В таблице 5.4.2 приведены типы металлополиэдров на основе $B_nH_n^{2-}$ (n=6-11).

Естественно, внедрение металла ведёт к значительному перераспределению делокализованной электронной плотности в борном остове и, соответственно, к изменению реакционной способности. Реакции подобного типа довольно широко распространены в различных полиэдрических боранах и карборанах и активно исследуются в школе проф. Н. Гринвуда в университете г. Лидса (Великобритания) и проф. М. Хоторна (США).

Следует подчеркнуть, что в ряду полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12) наиболее стабильным является икосаэдрический анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Поэтому при повышении температуры более низкие члены этой серии в основном переходят в $B_{12}H_{12}^{2-}$ в процессе полиэдрического расширения. И, наоборот, реакции, анионов $B_nH_n^{2-}$, протекающие с уменьшением числа вершин в борном остове (реакции полиэдрического сжатия), мало характерны для этих структур. Наиболее известным процессом этого типа является процесс термического разложения аниона $B_9H_9^{2-}$ в кипящем диметоксиэтане, в результате которого наряду с основным продуктом – анионом $B_8H_8^{2-}$образуются в меньшем количестве анионы $B_6H_6^{2-}$, $B_7H_7^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2}$ [12a]. Или, например, уже в первой работе по кластеру $B_{11}H_{11}^{2-}$ [74] авторы описали процесс полиэдрического сжатия с переходом кластера B_{11} в B_{10} при реакции галогенирования $B_{11}H_{11}^{2-}$ бромом и N-хлорсукцинимидом в кислой среде с образованием $B_{10}Br_{10}^{2-}$ и $B_{10}Cl_8H_2^{2-}$, соответственно. В основном водном растворе бромирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ не сопровождается полиэдрическим сжатием, а образуется главным образом $B_{11}Br_9H_2^{2-}$ [74], а также $B_{11}Br_4H_7^{2-}$ [116]. Хлорирование $B_{11}H_{11}^{2-}$ приводит к $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ с выходом примерно 5,3% [118]. Для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ известна реакция диспропорционирования, включающая одновременно процессы полиэдрического расширения и сжатия [52, 148]:

$$2B_{11}H_{11}^{2-} \rightarrow B_{10}H_{10}^{2-} + B_{12}H_{12}^{2-}$$

Ниже будут рассмотрены реакции полиэдрического расширения борных кластеров по мере увеличения числа атомов бора в борном остове.

$B_6H_6^{2-}$. В отличие от более крупных *клозо*-боратов для кластерного аниона $B_6H_6^{2-}$ известно немного металлоборанов. Так, взаимодействием никелецена $(C_5H_5)_2Ni$ с анионами $B_6H_6^{2-}$ или $B_6H_7^{-}$в ацетонитриле, ТГФ и 1,2-ДМЭ в присутствии амальгамы натрия Na/Hg в зависимости от соотношения реагентов образуется два металлоборана $[(C_4H_9)_4N][Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)B_6H_6]$ [71, 13, 14] и $[(C_4H_9)_4N][Ni_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3B_6H_6]$ [13]:

$$B_6H_7^- + 3(C_5H_5)_2Ni \rightarrow [Ni_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3B_6H_6]^- + 3C_5H_6$$

В качестве катионов использовали кроме $(C_4H_9)_4N^+$ также Li^+-Cs^+, Et_4N^+, Ph_4P^+. Интересно, что в этих реакциях не наблюдается образования металлобораноов с двумя группами $CpNi^-$, что, вероятно, связано с общей меньшей устойчивостью 8-вершинных полиэдров по сравнению с 7-ми и 9-вершинниками. При соотношении $m_{Nicp}/m_{B6H7-} \leq 1$ и комнатной температуре практически образуется только семивершинный металлоборан, а при соотношении компонентов больше 1 и повышении температуры до 80^0C практически образуется только девятивершинник $[Ni_3(C_5H_5)_3B_6H_6]^-$. Что касается аниона $[C_5H_5NiB_6H_6]^-$, то его выход можно повысить при использовании ацетонитрила в качестве растворителя [71]. Два электрона никелецена донируются в борный кластер, индуцируя открытие борного октаэдра и отщепляя один циклопентадиенильный лиганд, никель со вторым циклопентадиенилом внедряется в борный остов, захлопывая открытую грань. Строение аниона $[Ni(C_5H_5)B_6H_6]^-$ было установлено на основании экспериментальных данных ЯМР- (рис. 5.4.2) и ИК-спектров.

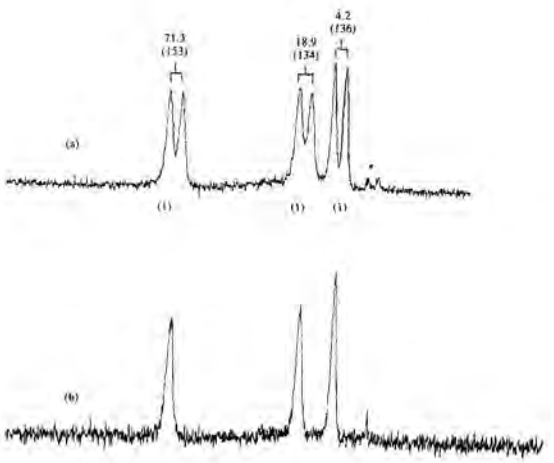


Рис. 5.4.2. ^{11}B- (a) и ^{11}B-{^{1}H}-ЯМР спектры (b) металлаборана [Ni(η-C_5H_5)$B_6H_6^-$].

^{11}B-ЯМР спектры соединения в дейтерированном ацетоне показали наличие трёх дублетов равной интенсивности с δ = 71,33:18,90 и 4,20 м.д., которые при подавлении водорода переходят в три синглета равной интенсивности 1:1:1. Это соответствует структуре пентагональной бипирамиды аналогично $B_7H_7^{2-}$ [74] с атомом никеля в экваториальном кольце (рис. 5.4.3).

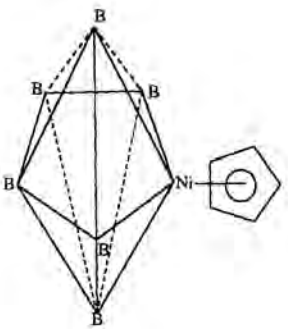


Рис. 5.4.3. Строение металлаборана [Ni(η-C_5H_5)B_6H_6].

^{1}H-ЯМР спектр соединения в дейтерированном ацетоне содержит пики с δ = 5,1 м.д. (C_5H_5, с.). 3,4 м.д. (N-CH_2, ср.), 2,7 м.д. (CH_2, ср.) 1,9 м.д. (CH_2, ср.), 0,9 м.д. (CH_3) (относительно $(CH_3)_4Si$) с относительными интенсивностями пиков $C_5H_5^-$: N-CH_2:CH_3=5:8:12, соответственно, что подтверждает присутствие одной группы Ni(η^5-C_5H_5) и одной группы $(C_4H_9)_4N^+$ в молекуле (рис. 5.4.2). Эта реакция является примером окислительного присоединения $(C_5H_5)Ni^+$ к $B_6H_6^{2-}$ с образованием *клозо*-семивершинника, причем никелецен как нуклеофильное соединение способен донировать два электрона в борный остов и тем самым восстанавливая его до гипотетического $B_6H_6^{4-}$, индуцируя открытие *клозо*-кластера с последующим окислительным внедрением фрагмента $C_5H_5Ni^+$ в открытый борановый остов с образованием

клозо-структуры никельгептабората. Структура второго никельборатного аниона – 9-вершинного $[Ni_3(C_5H_5)_3B_6H_6]^-$ в форме тетрабутиламмониевой соли изучена методами РСА (рис. 5.4.4) и ЯМР-спектроскопии (рис. 5.4.5 и 5.4.6).

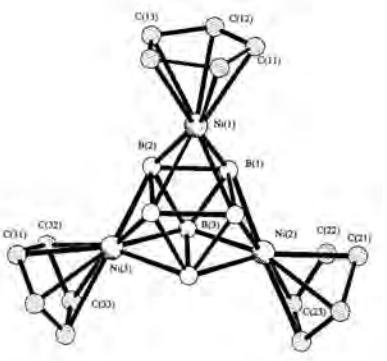


Рис. 5.4.4. Строение аниона $[Ni_3(C_5H_5)_3B_6H_6]^-$.

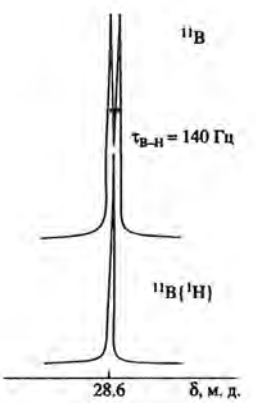


Рис. 5.4.5. ^{11}B- и ^{11}B-$\{^1H\}$-ЯМР спектры $Bu_4N[Ni_3(C_5H_5)_3B_6H_6^-]$.

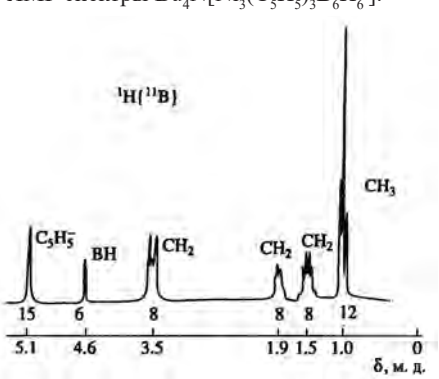


Рис. 5.4.6. ^1H-$\{^{11}B\}$-ЯМР спектр $Bu_4N[Ni_3(C_5H_5)_3B_6H_6^-]$.

Кристаллы $[(C_4H_9)_4N][(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6)]$·относятся к моноклиной сингонии, пр.гр C2/*m* с параметрами решетки: *a* = 24, 602(6); *b* = 10,767; *c* = 15,162 (6) Å; β=98,71(3)^0; *v* = 3969,8(2) Å^3; *d* = 1,15 г/см^3. Катион $[(C_4H_9)_4N]^+$сохраняет тетраэдрическое строение аналогично NH_4^+. ^{11}ВЯМР-спектр аниона $[(C_5H_5Ni)_3B_6H_6]^-$ содержит дублет при δ = +29,1 м.д. (j = 140 Гц относительно $F_3BO(C_2H_5)_2$) (рис. 5.4.5), который при подавлении ССВ переходит в синглет (рис. 5.4.6), что соответствует равноценности всех шести атомов бора. Анион $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$ имеет структуру 3-шапочной тригональной призмы, близкой к структуре аниона $B_9H_9^{2-}$ [13, 15] с учетом замены 3-шапочных атомов бора на атомы никеля. Анион имеет аналогию с $B_9H_9^{2-}$ [13, 15] при замене трехшапочных атомов бора на атомы никеля. Все шесть атомов бора образуют треугольную призму с длинами связей B-B в основаниях призмы 1,77 Å, что на ≈0,1 Å короче, чем в $B_9H_9^{2-}$, а длина рёбер призмы B-B^I 1,98(2)-2,04(3) Å, что примерно на 0,2 Å длиннее, чем в $B_9H_9^{2-}$. Расстояния Ni-B составляет 2,01(2)-2,06(2) Å, т. е. они короче типичных Ni-B связей в металлоборанах (2,10-2,15 Å), что соответствует длине связей Ni-B в $Ni_4Cp_4B_5H_5$, $Cp_2Ni_2(CH_3)_2C_2B_5H_5$ и $Cp_3Ni_3CB_5H_6$. Общее число остовных электронов в них также 22 (2n+4). Следует отметить, что в отличие от *клозо*-структур, подчиняющихся правилу Уэйда с 2n+2 каркасными электронами, в которых все электроны находятся на связывающих МО, в анионе $[(CpNi)_3B_6H_6]^-$ пара электронов занимает несвязывающую орбиталь, понижая тем самым порядок каркасного связывания в кластере. Это проявляется в удлинении трёх связей B-B в рёбрах тригональной призмы примерно на 0,2 Å по сравнению с аналогичными связями в анионе $B_9H_9^{2-}$ [15]. В отличие от реакции никелецена с анионом $B_6H_6^{2-}$ кобальтицен $[Co(C_5H_5)_2]$ с $B_6H_7^-$ образует соединение со связью B-C за счёт углерода одной из циклопентадиенильных групп: $[(C_5H_5CoC_5H_4)B_6H_6]$, причём связь B-C образуется с вершинным атомом бора в протонированной форме (рис. 5.4.7) [86].

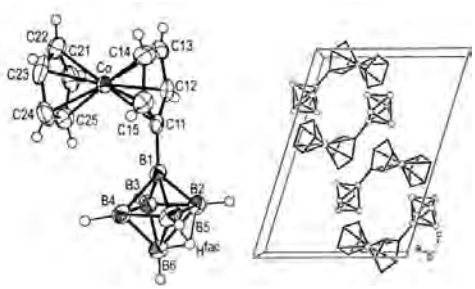


Рис. 5.4.7. Молекулярная структура (слева) и элементарная ячейка (справа) $[(C_5H_5)Co(C_5H_4)B_6H_5H^{fac}]$

Клозо-структура полиэдра, вероятно, обеспечивается также и за счёт равноценного удлинения рёберных B-B связей тригональной призмы, как это наблюдается в ряде других металлоборанов, имеющих один или два лишних электрона в остове [21-23]. В серии работ Притца и сотр. представлены результаты синтеза и исследования структуры комплексов на основе аниона $B_6H_6^{2-}$ с прямыми связями атомов металлов (Cd, Hg, Au и Cu) с тремя атомами дельтаэдрической грани [86-90, 116] (рис. 5.4.8).

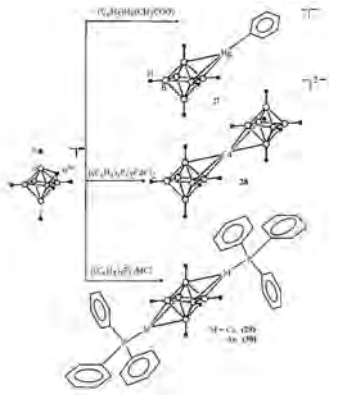


Рис. 5.4.8. Комплексы ртути, кадмия, меди и золота с анионом $B_6H_6^{2-}$ в качестве лиганда

В соответствии с повышенной электронной плотностью над дельтаэдромом B_3 анион $B_6H_6^{2-}$ может выступать в качестве основания Льюиса и образовывать с атомом металла 4с-2е связь, например с атомом ртути. Комплекс $[P(C_6H_5)_4][Hg(\eta^3\text{-}B_6H_6)(C_6H_5)]$ был синтезирован по реакции [87]:

$$C_6H_5Hg(CH_3COO) + [(C_6H_5)_4P]B_6H_7 \xrightarrow[40^0C]{CH_2Cl_2} [P(C_6H_5)_4][Hg(\eta^3\text{-}B_6H_6)(C_6H_5)]$$

Кристаллы относятся к моноклинной сингонии пр. гр. $P2_1/c$, Z=4, ρ=1,495 мg/m^3 с параметрами: a=9,567(5); b=22,213(5); c=14,296(5); β^0=94,484(5); R_f=0,0641. Межатомные расстояния: Hg-B 2,4072(14)-2,4268(12); B-B 1,664(2)-1,839(2) Å. Атом ртути в структуре центрирует грань октаэдра B_6, хотя координация со ртутью несколько искажает октаэдр B_6 по сравнению со свободным $B_6H_6^{2-}$ (1,69 Å). Атом ртути находится на 2,17 Å выше плоскости грани. Это расстояние значительно короче, чем в случае комплекса [Pb(Bipy) B_6H_6] – 2,8 Å [117] (рис. 5.4.9).

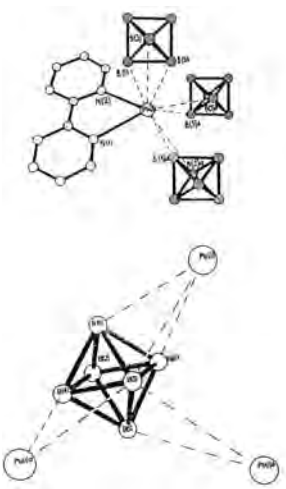


Рис. 5.4.9. Кристаллографическое окружение катиона Pb^{2+} (сверху) и $B_6H_6^{2-}$ (снизу) в соединении $Pb(Bipy)B_6H_6$ (модификация жёлтого цвета).

На отсутствие B-H-Hg 3c2e связей, как они приведены в $[((C_6H_5)_3P)_2Cu)_2B_{12}H_{11}]$ [118] и $[((C_6H_5)_3P)_2ClRuB_{12}H_{11}(N(C_2H_5)_3)]$ [29] указывают большие расстояния Hg-H 2,38-2,59 Å и углы Hg-B-H 74-85^0, а также тот факт, что атомы водорода находятся на осях октаэдра.

^{11}B-ЯМР спектры $[P(C_6H_5)_4][Hg(\eta^3\text{-}B_6H_6)(C_6H_5)]$ в смешанном растворителе CH_3CN/CD_3CN не показывают ожидаемые два дублета от B1-B3 и B4-B6, а наблюдается только один дублет при δ=-9,9м.д. с КССВ j(BH)=135Гц. По сравнению с анионом $B_6H_7^-$ (δ=-13,5 м.д. с КССВ j=141 Гц) сигнал смещён в более сильное поле. Это объясняется мезомерным эффектом, благодаря которому ртуть понижает электронную плотность во всём кластере.

Другой тип образования связи металл-бор в соединениях с кадмием [89], образующимся по реакции:

$2[(n\text{-}(C_4H_9)_4N]_2B_6H_6 + \{Cd[(P(C_6H_5)_3]_2Cl_2\} + 2CH_2Cl_2 \rightarrow$

$[(n\text{-}(C_4H_9)_4N]_2\ [Cd(\eta^3\text{-}B_6H_6)_2]\cdot 2CH_2Cl_2 + 2[n\text{-}(C_4H_9)_4N]Cl + 2P(C_6H_5)_3$

Образующийся комплекс устойчив на воздухе до 100^{0}C и при более высокой температуре разлагается. В структуре металлоборана два аниона $B_6H_6^{2-}$ соединены атомом Cd, который является их общей вершиной и расположен в центре кристаллографической инверсии, сместив тем самым тригонально-призматическую геометрию с углами B2-Cd-B3 (43,0^o) и B2-Cd-B3 (137,0^0). С учётом высокой степени электронной делокализации в фрагменте можно рассматривать кластер как трёхмерную ароматическую систему [119] в форме сэндвичевого комплекса Cd(II). Атом кадмия лежит только на 2,18 Å над B_3 гранью (рис. 5.4.8). В противоположность другим аналогичным η^3-комплексам ртути (II), меди (II) и золота (I) с анионом $B_6H_6^{2-}$, у которых все расстояния M-B короче, чем M-H и, следовательно, нет мостиковых связей M-H-B, межатомные расстояния Cd-H в комплексе с $B_6H_6^{2-}$ в пределах 2,36-2,50 Å и находятся в том же диапазоне, что и Cd-B (2,39-2,45 Å). Соединения с мостиковыми M-H-B связями имеют существенно более короткие связи M-H, чем расстояния M-B, как это показано для $[Cu(BH_4)(P(C_6H_5)_3)_2]$ (2,02 и 2,18 Å, соответственно) [120] и $[Cu(B_3H_8)[\ P(C_6H_5)_3]$ (1,84 и 2,30 Å, соответственно). В соединении кадмия длины связей Cd-B1 и Cd-B2 короче, чем расстояния Cd-H, тогда как Cd-B3 длиннее, чем Cd-H3, так что в $[Cd(\eta^3\text{-}B_6H_6)_2]\bullet 2CH_2Cl_2$ можно считать, что связи B-B в борном кластере находятся в норме. Влияние атома металла на геометрию заключается в расширении граней, связанных с металлом.

Изучены реакции аниона $B_6H_6^{2-}$ и с комплексами ряда других переходных металлов с целью получения металлоборанов.

$[(C_4H_9)_4N]_2B_6H_6 + 2[(C_6H_5)_3P]_2CuCl \rightarrow$

$\{Cu_2(\mu\text{-бис-}\eta^3\text{-}B_6H_6)P(C_6H_5)_3]_2\} + 4(C_6H_5)_3P + 2[(C_4H_9)_4N]Cl$ (I) [89]

$[(C_4H_9)_4N]_2B_6H_6 + 2[(C_6H_5)_3PAuCl] \rightarrow$

$\{Au_2(\mu\text{-бис-}\eta^3\text{-}B_6H_6)P(C_6H_5)_3]\} + 2[(C_4H_9)_4N]Cl$ (II) [89]

Оба комплекса, сходные между собой, кристаллизуются в одной пространственной (кубической) группе $Pa\bar{3}$ с близкими параметрами элементарной ячейки.

В комплексе (I) (рис. 5.4.8) расстояние Cu-B 2,178(6) Å; B-B 1,683 (11)-1,787 (12) Å; в комплексе (II) (рис. 5.4.8). Расстояние Au-B 2,346(8); B-B 1,67(13)-1,808(14) Å. В обоих случаях атом переходного металла

центрирует дельтаэдрическую грань, и в случае атома меди он расположен на 1,92 Å выше грани, а в случае золота это расстояние ($Au-B_3$) составляет 2,10 Å. Расстояние Cu-H (2,26 Å) больше, чем Cu-B, тогда как для комплекса с мостиковой связью Cu-H-B связь Cu-H существенно короче, чем Cu-B [120]. В комплексе (II) расстояние Au-B короче, чем Au-H (2,646 Å). Влияние атомов металлов на геометрию борных кластеров демонстрируется расширением связанных с атомами металлов дельтаэдрических граней, в которых расстояния B-B длиннее, чем в дельтаэдрах, не связанных с атомами металлов. Таким образом, в обоих комплексах присоединение фрагментов, содержащих атомы металлов, происходит за счёт 4-центровых $M-B_3$ связей без образования M-H-B мостиков. В случае комплекса с атомами золота авторы [89] использовали другой растворитель (смесь CH_2Cl_2+*н*-C_5H_{12} вместо CH_2Cl_2+петролейный эфир) и получили комплекс того же состава, но с другой полиморфной структурой: орторомбической с пр. гр. *Pccn* и с существенно более высокой плотностью 1,855 г/см^3 (для кубической формы с $Pm\bar{3}$ -1,326 г/см^3 [90]). По существу, принципиально строение в целом осталось аналогично кубической модификации.

Шестивершинные металлобораны $[(Cp^*Cr)_2B_4H_8]$, $[(Cp^*Re)_2B_4H_4]$ и $[Cp\text{-}C_5(CH_3)_5]$ с близкой к *клозо*-структуре формой [94] синтезированы реакцией циклопентадильных соединений хрома и рения ($Cp^*=[C_5(CH_3)_5]^-$) с борогидридами, т. е. их синтез не относится к реакциям полиэдрического расширения. Особенность их строения заключается в том, что, несмотря на одинаковый состав как металла, так и борного фрагмента, они отличаются числом электронов, поставляемых металлами в кластерное связывание. Различие между кластерами хрома и рения заключается в том, что кластер хрома поставляет в кластерный остов на два электрона меньше, что и ведёт к уменьшению Re-Re по сравнению с расстоянием Cr-Cr.

Такие же данные получены в [91] на металлоборане $Cu_2(\mu\text{-bis-}\eta^3\text{-}B_6H_6)[(C_6H_5)_3P]_4\cdot 2CH_3CN$. Общим для всех металлоборанов является наличие в ^{11}ВЯМР- спектре только одного дублета, что указывает на эквивалентность всех ядер бора.

Учитывая, что атомы металлов дополняют одну или две вершины к исходному октаэдрическому полиэдру, превращая его в 7-ми или 8-вершинники без образования мостиковых связей M-H-B, этот процесс можно отнести к полиэдрическому расширению, хотя правильнее их отнести к промежуточному типу между классическими комплексными соединениями и металлоборанами.

$B_7H_7^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$. В отличие от соответствующих *клозо*-карборанов [128] реакции полиэдрического расширения для анионов $B_7H_7^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$ с образованием *клозо*-структур и увеличением числа вершин мало характерны, в частности, из-за трудностей их синтеза и невысокой стабильности. Однако *клозо*-металлобораны с числом вершин семь и восемь синтезированы с применением *нидо*-боранов. По аналогии с шестивершинными Co-B *клозо*-кластерами в реакционной смеси $CoCl_2/B_5H_9/C_5H_5^-$ синтезирован металлоборан

$[(C_5H_5)_3Co_3B_4H_4]$ [127] (а также его аналог с $C_5(CH_3)_5^-$) [129]. Структура аниона состоит из почти правильного октаэдра Co_3B_3, причём все атомы кобальта образуют одну грань, и над этой гранью расположена группа BH. Эти частицы имеют 14 электронных, семивершинных систем, для которых правило Уэйда предсказывает «шапочную» октаэдрическую структуру, что и наблюдается в реальности.

Аналогичное положение с восьмивершинными *клозо*-металлоборанами, синтезированными при реакциях циклопентадиенильных соединений Co, Ni и ряда других переходных металлов и *нидо*-бораном B_5H_9: $[(C_5H_5)_4Co_4B_4H_4]$ [42, 127], $[(C_5H_5)_4Ni_4B_4H_4]$ [17], $[(C_5H_5)_3Co_3B_5H_5]$ [130]. Кластеры Co_4B_4 и Ni_4B_4 имеют *клозо*-геометрию с идеализированной D_{2d} симметрией, но отличаются друг от друга тем, что в Co_4B_4 системе атомы кобальта занимают высокоординационые вершины, а в системе Ni_4B_4 – низкоординационные. Обе структуры нарушают правило Уэйда: металлоборан кобальта имеет 16 электронов (2n), а никеля – 20 (2n+4), несмотря на то, что оба имеют клозо-структуру, согласно РСА [7, 127]. Элегантные теоретические МО-расчеты Хоффмана и др. [131] показали, что причина в наличии блокирующих искажённых B_4 и M_4 тетраэдров. Металлоборан $[(C_5H_5)_3Co_3B_5H_5]$ имеет также *клозо*-геомерию подобно изоэлектронному аналогу $[(C_5H_5)_4Co_4B_4H_4]$. Подобные металлобораны образуются и с боранами, имеющими замещение по связи B-H на B-S и B-Se [132]. Подобные восьмивершинные металлобораны близки к хорошо изученным 8-вершинникам, содержащим четыре атома металла-кубана [133].

$B_9H_9^{2-}$. Для аниона $B_9H_9^{2-}$ известны реакции полиэдрического расширения с фрагментами, содержащими переходные металлы, с образованием *клозо*-полиэдрических металлоборановых соединений. Как правило, это десятивершинные полиэдры, в которых атом металла занимает исключительно апикальную позицию. Во всех синтезированных 10-вершинных кластерах к атому металла координированы органические лиганды-монодентатные ($P(C_6H_5)_3$, CH_3CN и др.), лиганды хелатного типа (ацетилацетонат $CH_3C(O)CHC(O)CH_3^-$) и π-лиганды ($C_5H_5^-$, C_8H_{12}).

Взаимодействие CsB_9H_9 с $[CpNi(CO)]_2$ в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 24 часов приводит к образованию обоих возможных изомеров десятивершинного никельборанового аниона 1- и 2-$(CpNi)B_9H_9^{2-}$ [20]

$$B_9H_9^{2-} + [CpNi(CO)]_2 \xrightarrow[CH_3CN]{25^oC} [1\text{-}Cp\text{-}NiB_9H_9]^- + [2\text{-}Cp\text{-}NiB_9H_9]^- \quad \text{(рис. 5.4.10)}$$

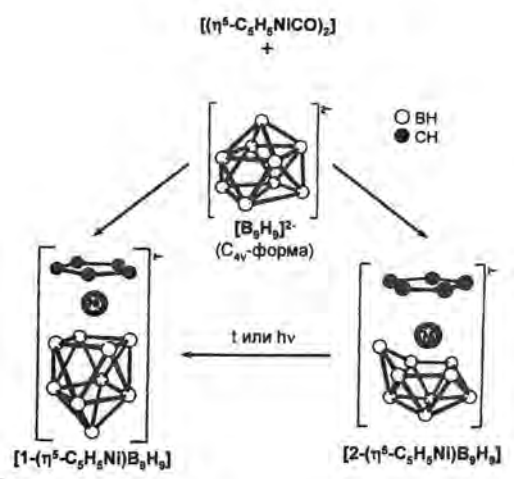


Рис. 5.4.10. Схема синтеза и строение изомеров $[(C_5H_5Ni)B_9H_9]^-$.

Оба аниона были выделены в форме тетраметиламмониевых солей. Образующиеся десятивершинники характеризуются высокой стабильностью, что исключает внедрение большего числа атомов никеля в борный остов. Внедрение комплекса никеля $[Ni(C_5H_5)CO]_2$ в борный кластер приводит к диспропорционированию атома никеля:

$Ni(1) \rightarrow Ni(0) + Ni(II)$

$[Ni(C_5H_5)CO]_2 + [(C_6H_5)_4P]_2B_9H_9 \rightarrow [(C_6H_5)_4P][Ni(C_5H_5)B_9H_9] + Ni(0) + [(C_6H_5)_4P](C_5H_5)] + 2CO$

Поэтому в зависимости от заряда координированного к металлу лиганда образуются нейтральные комплексы $[MLB_9H_9]$ (M=Ni, Pd, Pt; L=CH_3CN, $(C_6H_5)_3P$, C_8H_{12}) или анионные $[P(C_6H_5)_4][MLB_9H_9]$ L=$C_5H_5^-$, $[CH_3C(O)CHC(O)CH_3]^-$). В реакцию с комплексами металлов может вступать форма аниона с симметрией C_{4v}, которая является интермедиатом РКР перегруппировки, предсказанной Липскомом [62] (рис. 5.4.11).

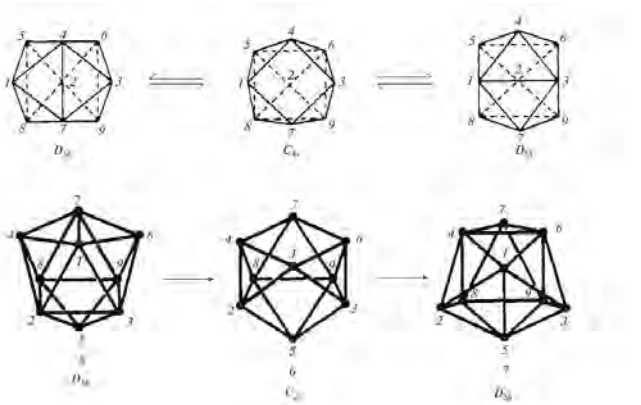


Рис. 5.4.11. Схема элементарной (сверху) и двойной РКР перегруппировки в $[B_9H_9]^{2-}$.

Эта *нидо*-форма $B_9H_9^{2-}$ содержит электроноизбыточную квадратную грань, способную координировать атом металла. При продолжительном воздействии света или нагревании изомер $[2\text{-}(CpNi)B_9H_9]^-$ медленно переходит в изомер $[1\text{-}(CpNi))B_9H_9]^-$, а при хлорировании $[2\text{-}(CpNi)B_9H_9]^{2-}$ в ацетонитрильном растворе образуется полностью хлорированный $[2\text{-}(CpNi)B_9Cl_9]^-$, который, в свою очередь, при нагревании до 130°C в течение нескольких минут переходит в $[1\text{-}(CpNi)B_9Cl_9]^-$ [20]. В ^{11}B-ЯМР-спектре $[1\text{-}(CpNi)B_9H_9]^-$ наблюдается три дублета с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:4, что полностью соответствует C_{4v}-структуре двухшапочной квадратной антипризмы с атомом никеля в апикальной позиции. ^{11}B-ЯМР-спектр второго изомера $[2\text{-}(CpNi)B_9H_9]^-$ содержит 5 дублетов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:3:2:2, что также соответствует структуре двухшапочной квадратной антипризмы, но атом никеля находится в экваториальном поясе, что понижает симметрию аниона $[2\text{-}(CpNi)B_9H_9]^-$ (рис. 5.4.12). В таблицах 5.4.3-5.4.5 приведены данные $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР- спектров ряда синтезированных металлоборатов на основе $B_9H_9^{2-}$ [35, 36].

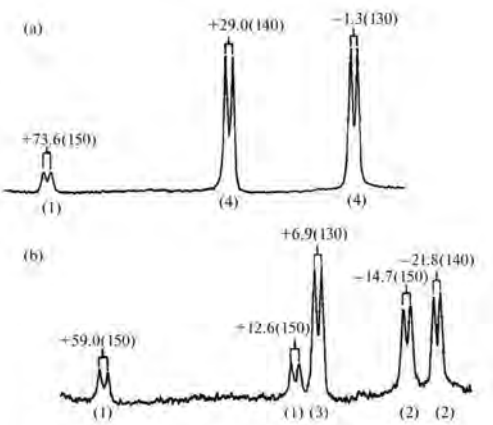


Рис. 5.4.12. ^{11}B ЯМР спектры $[1\text{-}(\eta^5\text{-}C_5H_5Ni)B_9H_9]^-$ *(a)* и $[2\text{-}(\eta^5\text{-}C_5H_5Ni)B_9H_9]^-$ *(b)*.

Таблица 5.4.3. Данные $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР- спектров металлоборанов на основе $B_9H_9^{2-}$, м.д.

Исходный комплекс	Растворитель	B2-B5	B6-B9	B10
$[Ni(CH_3CN)Cl_2]$	CH_3CN	6,6	43,5	90,5
$[Ni(acac)_2]$	CH_3CN	4,3	41,5	86,5
$[Ni(C_5H_5)(CO)]_2$	CH_3CN	-1,1	29,2	74,0
$\{[Ni(C_6H_5)_3P]_2Cl_2\}$	CH_3CN	-2,1	28,2	72,9
$[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$	CH_3CN	10,4	54,0	105,0
$[Pd(CH_3CN)_2Br_2]$	CH_3CN	10,3	53,2	105,5
$[Pd(CH_3CN)_2I_2]$	CH_3CN	10,2	51,7	106,3
$[PdCl_4]$	CH_3CN	10,0	52,8	104,2
$K_2[PdBr_4]$	CH_3CN	10,3	52,3	105,2
$K_2[PdI_4]$	CH_3CN	10,3	52,3	105,2
$[Pd(COD)Cl_2]$	CH_3CN	5,0	47,4	98,6
$[Pd(acac)_2]$	CH_3CN	6,0	50,6	100,9
$[Pd(C_6H_5)_3]_2Br_2$	CH_3Cl_2	-2,3	28,2	73,1

Таблица 5.4.4. ЯМР химических сдвигов.

No	Соединение	Растворитель	(C_5H_5)	Катион
1.	$(\{CH_3\}_4N)[(C_5H_5Ni)B_{11}H_{11}]$	CD_3CN	4,62(5)	6,95(12)
2.	$[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{13}]$	ацетон	4,92(5)	b
3.	$(\{CH_3\}_4N)[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{12}]$	CD_3CN	4,83(5)	6,95(12)
4.	$(\{C_6H_5\}_4As)[(C_5H_5)_2NiCoB_{01}H_{10}]$	CD_3CN	4,58(5) 5,03(5)	2,30(20)
5.	$[(C_5H_5Ni)_2B_{10}H_{10}]$	ацетон	4,54	
6.	$(\{CH_3\}_4N)[2\text{-}(C_5H_5Ni)B_9H_9]$	CD_3CN	4,89(5)	6,95(12)
7.	$(\{CH_3\}_4N)[1\text{-}(C_5H_5Ni)B_9H_9]$	CD_3CN	4,30(5)	6,95(12)
8.	$(\{CH_3\}_4N)[2\text{-}(C_5H_5Ni)B_9Cl_9]$	CD_3CN	4,36(5)	6,95(12)
9.	$(\{CH_3\}_4N)[1\text{-}(C_5H_5Ni)B_9Cl_9]$	CD_3CN	4,40(5)	6,95(12)

Таблица 5.4.5. ЯМР химических сдвигов для металлоборанов.

No	Соединение	Химические сдвиги	Растворитель
1.	$(\{CH_3\}_4N)[(C_5H_5Ni)B_{11}H_{11}]$	+19,9(1),+16,0(5),-5,1(5)	CH_3CN
2.	$[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{13}]$	+10,5(3),+4,81(1),+5,8(1)-6.7(3),-26,9(2)	CH_3CN
3.	$(\{CH_3\}_4N)[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{12}]$	+11,8(3),+6,4(2),-6,0(3),-25,8(2)	CH_3CN
4.	$(\{C_6H_5\}_4As)[(C_5H_5)_2NiCoB_{01}H_{10}]$	+45,7(2),+19,8(1),+10,7(3),+7,9(2),-5,2(2)	CH_3CN
5.	$[(C_5H_5Ni)_2B_{10}H_{10}]$	+54,3(2)+26,1(20,+21,3(4),+6,7(2)	
6.	$(\{CH_3\}_4N)[2\text{-}(C_5H_5Ni)B_9H_9]$	+59,0(1),+12,6(1),+6,9(3),-14,7(2),-21,8(2)	CH_3CN
7.	$(\{CH_3\}_4N)[1\text{-}(C_5H_5Ni)B_9H_9]$	+78,6(1),+29,0(4),-1,3(4)	CH_3CN
8.	$(\{CH_3\}_4N)[2\text{-}(C_5H_5Ni)B_9Cl_9]$	60,5(1),+18,2(1),+12,4(3),-0,6(2),-11,2(2)	CH_3CN
9.	$(\{CH_3\}_4N)[1\text{-}(C_5H_5Ni)B_9Cl_9]$	53,4(1),+38,5(4),+18,4(4)	CH_3CN

В [36] предложен новый метод синтеза $[1\text{-}(CpNi)B_9H_9]^-$ методом механохимической активации смеси $[CpNiCO]_2$ и $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ в вибромельнице. В этих работах представлены результаты синтеза ряда металлоборатов $[ML_nB_9H_9]$ методом полиэдрического расширения. Общая схема синтеза:

$[ML_n]^{2+,1+} + B_9H_9^{2-} \rightarrow [L_2MB_9H_9]^-$ (рис. 5.4.13)

M=Ni, Pd; L=CH_3CN, PPh_3, COD, acac.

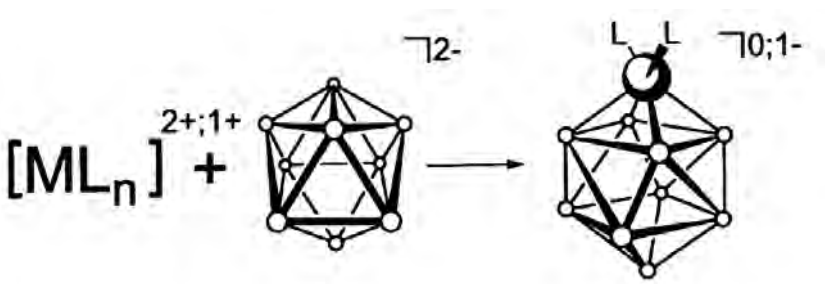


Рис. 5.4.13. Схема образования комплекса борного кластера с металлом

При реакции $[Co(acac)_3]$ с $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ в бензоле синтезированы изомеры $[Co(acac)B_9H_9]$ (рис. 5.4.14); при взаимодействии $(Ph_4P)[B_9H_9]$ с комплексом Уилкинсона $[Rh(PPh)_3Cl]$ в ацетонитриле синтезирован изомер $[Rh(PPh_3)_2B_9H_9]$ [35, 36].

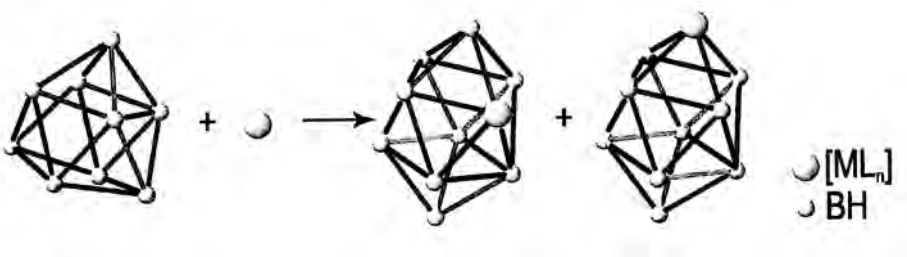


Рис. 5.4.14. Схема взаимодействия комплексов Co и Rh с анионом $[B_9H_9]^{2-}$.

Следует отметить, что ИК-спектры этих металлоборанов во многом сходны со спектрами солей с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$. При использовании другого *нидо*-борана B_5H_9 в реакции с никелеценом, наряду с $[(C_5H_5)_4Ni_4B_4H_4]$ образуется и девятивершинник $[(C_5H_5)_4Ni_4B_5H_5]$. Оба соединения стабильны и разделяются методом жидкостной хроматографии [20]. Интересная реакция полиэдрического расширения между $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ и триэтиламинобораном $(C_2H_5)_3NBH_3$ при 130^0C в атмосфере аргона. При перекристаллизации твёрдого продукта из CH_2Cl_2 выделены примерно в равных количествах $(Ph_4P)_2B_{10}H_{10}$ и $(Ph_4P)_2B_{12}H_{12}$. Применение толуола в качестве растворителя не меняет состава продуктов. На рис. 5.4.15 приведена схема реакции. Состав и строение продуктов установлены на основе $^{11}B\{H\}$ ЯМР спектров [11, 27, 28]. Таким образом, при избытке триэтиламинобората весь анион $B_9H_9^{2-}$ переходит в $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$, учитывая возможности перехода $B_{10}H_{10}^{2-}$ в $B_{12}H_{12}^{2-}$ в зависимости от условий [63]. А вообще-то, к реакциям полиэдрического $B_9H_9^{2-}$ можно отнести пиролиз солей $B_9H_9^{2-}$ со стабильными катионами, который протекает через интермедиаты с B_{10} и B_{11} до самого стабильного $B_{12}H_{12}^{2-}$ [63, 130].

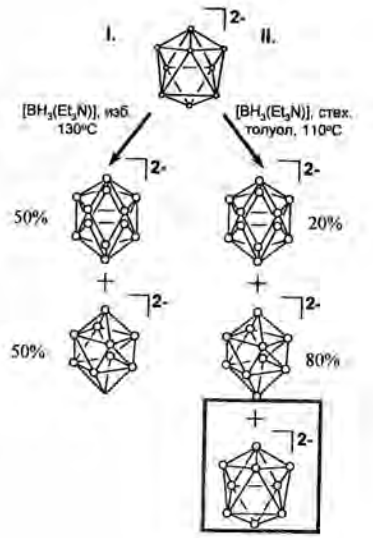


Рис. 5.4.15. Схема взаимодействия аниона $[B_9H_9]^{2-}$ с различными соотношениями $[BH_3(Et_3N)]$ и выходы продуктов (в % от мольного количества аниона $[B_9H_9]^{2-}$, вступившего в реакцию).

Нейтральные B_9X_9 (X=Cl, Br) с циклопентадиенильными комплексами $(C_5H_5)_2Fe$ и $(C_5H_5)Co$ в восстановительной среде образуют малорастворимые соли $[(C_5H_5)_2Fe][B_9X_9]$ и $[(C_5H_5)_2Co]B_9X_9$, где катионом являются π-комплексы, а нейтральные B_9X_9 переходят в ион-радикалы $B_9X_9^{\bullet-}$ [130]. Сильное влияние атомов галогенов на g анизотропию от $\Delta g=g_1-g_3=0$ (x=Cl), через Δg=0,0489 (x=Br) до Δg=0,320 (x=I) отражает сильное увеличение констант спин-орбитального сопряжения для более «тяжёлых» галогенов [131], что предполагает значительные вклады от X в поодиночке заметные MO(SOMO). Температурная зависимость магнитной восприимчивости этих соединений хорошо описывается законом Кюри-Вейса [132]. В [36] приводится синтез $[(\eta^5\text{-}C_5H_5Ni)B_9H_9]^-$ механохимическим методом, а также получение металлоборанов состава $[LnMB_9H_9]$ с M=Pd, Ni] и L=CH_3CN, COD, $P(C_6H_5)_3$, асас. Данные ^{11}B-ЯМР-спектров позволяют для них предположить структуру двухшапочной квадратной антипризмы с апикальными атомами Pd и Ni. В ИК-спектрах отмечается общая тенденция к уменьшению диффузности полосы валентных колебаний BH связей (по сравнению с анионом $B_9H_9^{2-}$) и её смещение в область больших волновых чисел на 80-100 $см^{-1}$. Спектры во многом сходны с ИК-спектрами аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$. Следует отметить, что для аниона $B_9H_9^{2-}$ известны также реакции «полиэдрического сжатия». Так, при окислении $B_9H_9^{2-}$ происходит образование аниона $B_8H_8^{2-}$ [63, 130], растворение гидратированной $Na_2B_9H_9{\bullet}nH_2O$ в тетрагидрофуране или диметоксиэтане на воздухе приводит к образованию парамагнитного анион-радикала $B_8H_8^{\bullet-}$ [130], который дальше переходит в дианион $B_8H_8^{2-}$, последующее окисление раствора током воздуха приводит к анионам $B_6H_6^{2-}$ и $B_7H_7^{2-}$, хотя и с низкими выходами.

А вообще-то, к реакциям полиэдрического расширения $B_9H_9^{2-}$ можно отнести пиролиз солей $B_9H_9^{2-}$ со стабильными катионами, который протекает через интермедиаты с B_{10} и B_{11} каркасами до самого стабильного $B_{12}H_{12}^{2-}$ [35].

В [20, 35, 36] приведена общая схема синтезов металлоборанов на основе аниона $B_9H_9^{2-}$.

$B_{10}H_{10}^{2-}$. Реакции полиэдрического расширения аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ вследствие его сравнительно лёгкой доступности и высокой устойчивости исследованы наиболее широко особенно с C_5H_5Ni-содержащими реагентами с образованием икосаэдрических структур [11]. Варьирование условиями синтеза одного атома металла – всегда образуется стабильный икосаэдрический остов. Так, взаимодействие $M_2B_{10}H_{10}$ (M^+=K^+, $[(C_2H_5)_3NH]^+$ и $[R_4N]^+$) с C_5H_5Ni-содержащими реагентами (C_5H_5Ni, $C_5H_5Ni(CO)_2$ и др.) приводит к образованию *клозо*-никельборанов рис. 5.4.16 [20].

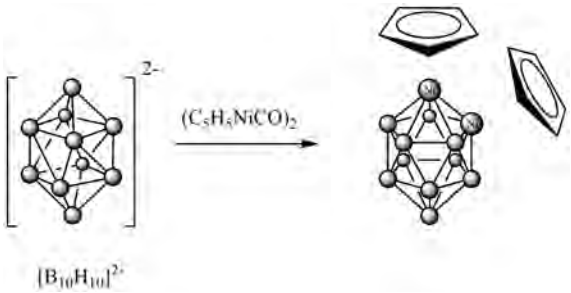


Рис. 5.4.16. Схема образования $[(C_5H_5Ni)_2B_{10}H_{10}]$.

$$B_{10}H_{10}^{2-} + C_5H_5Ni(CO)_2 \xrightarrow[\text{1,2-диметоксиэтан}]{25^oC} [1,2\text{-}C_5H_5\text{-}1,2\text{-}Ni_2B_{10}H_{10}] + 2CO + 2\,C_5H_5NiCO^- \quad \text{выход 23\%}$$

$$B_{10}H_{10}^{2-} + (C_5H_5)_2Ni \xrightarrow[\text{1,2-диметоксиэтан}]{t_{кип.}} [1,2\text{-}(C_5H_5)_2\text{-}1,2\text{-}Ni_2B_{10}H_{10}] + 2\,C_5H_5^- \quad \text{выход 45\%}$$

В [91] при реакции $[NiX_2(PPh_3)_2]$ (X=Br, I) с $B_{10}H_{10}^{2-}$ в CH_2Cl_2 синтезировали икосаэдрические изомеры с Ni_2B_{10} остовом, причём оба атома никеля имеют смешанные Cl, Br и I мостики.

Взаимодействие $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ с $B_{10}H_{10}^{2-}$ и салициловой кислотой в кипящем CH_2Cl_2 также приводит к *клозо*-структуре Ni_2B_{10}, однако бензольные кольца связаны с борным каркасом связью C-B [91].

Наибольший выход получен при использовании $[(C_5H_5)_3Ni_2]BF_4$

$$B_{10}H_{10}^{2-} + [(C_5H_5)_3Ni_2]BF_4 \xrightarrow[\text{1,2-диметоксиэтан}]{25^oC} [1,2\text{-}(C_5H_5)_2\text{-}1,2\text{-}Ni_2B_{10}H_{10}]\ [20] \quad \text{выход 73\%}$$

Икосаэдрическая структура образуется также за счёт расширения десятивершинной *нидо*-структуры (рис. 5.4.17).

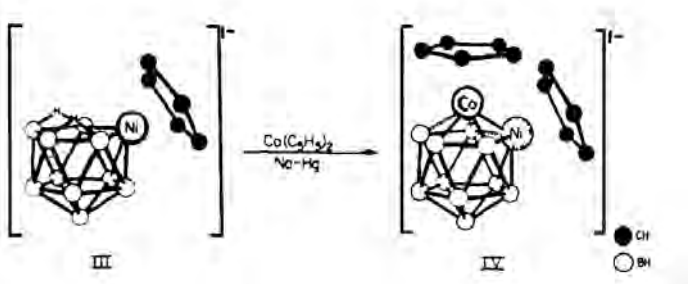


Рис. 5.4.17. Схема образования $[(C_5H_5)_2CoNiB_{10}H_{10}]^-$.

$$[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{12}]^- + CoCl_2 \xrightarrow[\text{1,2-диметоксиэтан}]{t_{комн.},\ O_2} [(C_5H_5CoNi)B_{10}H_{10}] \quad [20]$$

Во всех икосаэдрических *клозо*-никелоборанах атомы никеля имеют связь Ni-Ni [20]. Никелобораны, содержащие остов NiB_{10}, известны только для *нидо*-структур, например [20]:

$$(C_5H_5)_2Ni + B_{10}H_{14}\ (\text{или} + B_{10}H_{13}^-) \xrightarrow[C_2H_4(OCH_3)_2]{C_6H_6} \textit{нидо}\text{-}[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{13}] + \textit{нидо}\text{-}[(C_5H_5Ni)B_{10}H_{12}]^-$$

На рис. 5.4.18, приведены ^{11}ВЯМР-спектры металлоборанов с Ni_2B_{10} и $NiCoB_{10}$ остовами. В отличие от этих реакций взаимодействие аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с комплексами Ru, Os, Rh и Ir в различных растворителях (CH_3OH, C_2H_5OH, CH_2Cl_2) приводили к внедрению в борный остов только одного атома металла с образованием одиннадцативершинных металлоборановых кластеров [26].

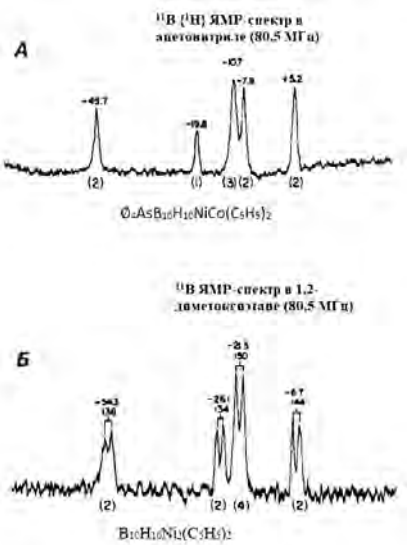


Рис. 5.4.18. ^{11}В ЯМР спектры (А) $((C_6H_5)_4As)[(C_5H_5)_2CoNiB_{10}H_{10}]$; (Б) $(C_5H_5Ni)_2B_{10}H_{10}$.

В ряде случаев эти реакции сопровождались замещением одного или двух концевых атомов водорода на метокси- или этокси-группу, например,

$$B_{10}H_{10}^{2-} + [RuCl_2(PPh_3)_3] \xrightarrow[C_2H_5OH]{t_{кип.}} [1,1\text{-}(PPh_3)_2\text{-}2,5\text{-}(OEt_2)\text{-}1\text{-}RuB_{10}H_8]$$

с выходом 80% (PPh_3 –трифенилфосфин, Et-C_2H_5) [24]. Одним из продуктов этой реакции является также рутеноборан $[(PPh_3)_2ClRuClRu(PPh_3)B_{10}H_8(OEt_2)]$ [26]. При проведении этой реакции в тетрагидрофуране (ТГФ) при температуре кипения в присутствии уксусной кислоты образуется одиннадцативершинный рутеноборан с большим замещением $[((PPh_3)_2Ru)\text{-}(\mu\text{-}MeCO_2)_3\text{-}(\mu\text{-}H)_2\text{-}1\text{-}RuB_{10}H_7]$, в котором атом Ru *клозо*-рутеноборана RuB_{10} связан со вторым атомом рутения через несколько мостиков Ru-H-Ru, Ru-B-H-Ru, Ru-O-C-O-Ru, Ru-B-O-C-O-Ru (рис. 5.4.19) [26].

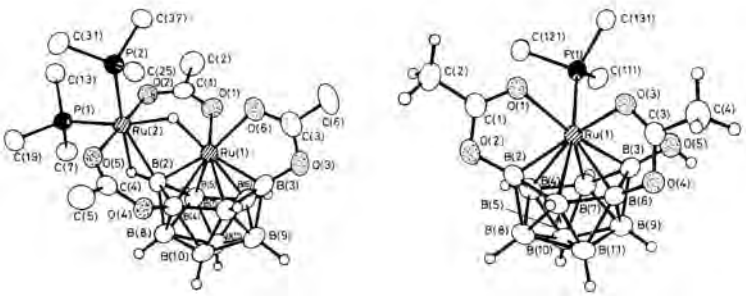


Рис. 5.4.19. Строение [{$(PPh_3)_2Ru$}-{μ-$MeCO_2)_3$-(μ-$H)_2$-{*клозо*-1-$RuB_{10}H_7$}] *(слева)* и [1-(PPh_3)-μ-$(MeCO_2)_2$-3-(OH)-*клозо*-1-$RuB_{10}H_7$] *(справа)*.

Другим продуктом этой реакции является рутеноборан [$L(PPh_3)$-μ-$(MeCO_2)_2$-3-(OH)-1-$RuB_{10}H_7$]. В этом кластере имеются два *экзо*-полиэдрических ацетатных мостика, дополнительно связывающих атом металла с борным остовом и одна концевая OH-группа при атоме бора [26]. Рутеноборан с двумя атомами Ru [$(PPh_3)_2Ru(p\text{-}BrC_6H_4CO_2)RuB_{10}H_9$] получен также при реакции [$RuCl_2(PPh_3)_3$], $(Et_4N)_2B_{10}H_{10}$ и p-BrC_6H_4COOH в кипящем CH_2Cl_2 в инертной атмосфере [85]. Взаимодействие $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10}$ с комплексом [$Ru(C_6Me_6)Cl_2$] в хлористом метилене при комнатной температуре приводит к стабильному на воздухе рутеноборану [1-(C_6Me_6)-1-$RuB_{10}H_{10}$] с выходом 80%. Одновременно образуется монозамещённый продукт [1-(C_6Me_6)-2-Cl-1-$RuB_{10}H_9$] [27]. Во всех случаях атом рутения занимает позицию в вершине. При взаимодействии этих же реагентов в кипящем метаноле образуется несколько продуктов:

[1-(C_6Me_6)-2-(OMe) *изоклозо*-1-$RuB_{10}H_9$], выход 52%

[1-(C_6Me_6)-4-(OMe) *изоклозо*-1-$RuB_{10}H_9$], выход – следы

[5-(C_6Me_6)-6-(OMe) *нидо*-5-RuB_9H_{12}], выход 32% [27]

Интересна реакция между комплексом [$(C_6Me_6)ClRuB_3H_8$] и $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10}$ в кипящем этаноле, которая дает с 32% выходом рутеноборан [1-$(C_6Me_6)_2Ru_2H_4$]-*изоклозо*-1-$RuB_{10}H_8$-2,3-$(OEt)_2$] в форме трёхядерного кластера Ru_3 (рис. 5.4.20) [28].

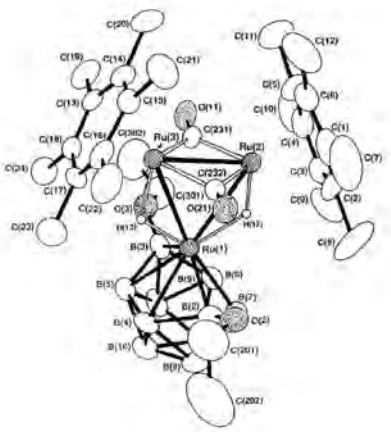


Рис. 5.4.20. Строение [1-{$(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2Ru_2H_4$]-из*оклозо*-1-$RuB_{10}H_8$-2,3-$(OEt)_2$]

В структуре этого трёхядерного кластера есть дополнительные мостиковые связи Ru-H-Ru как с остовным атомом Ru, так и между двумя остальными атомами Ru. С небольшими выходами в этой реакции образуются ещё два комплекса с 10-ю и 11-ю вершинами, относящихся к *изоклозо*-структурам. Подобно комплексам Ru с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ реагируют и комплексы Os (III) [29]:

$[OsCl_3(PMe_2Ph)_3] + B_{10}H_{10}^{2-} + 2EtOH \rightarrow [(PMe_2Ph)_2OsB_{10}H_8(OEt_2)_2$, выход 42%

Как и у рутения, атом осмия занимает вершинную позицию. В этом одиннадцативершиннике две алкоксигруппы находятся при двух противолежащих атомах бора. Атом Os как Ru имеет к.ч.=7. В отличие от комплекса Os(III) аналогичный комплекс Os(II) $[OsCl_2(PPh_3)_2]$ реагирует с $[Et_3NH]_2B_{10}H_{10}$ в кипящем этаноле с образованием одиннадцативершинного *клозо*-осмий борана (рис. 5.4.21).

$[2,5\text{-}(OEt)_2\text{-}(PPh_3)\text{-}1\text{-}(o\text{-}Ph_2PC_6H_4\text{-}клозо\text{-}1\text{-}OsB_{10}H_7\text{-}3)]$, в котором одна ароматическая группа фосфинового лиганда включена в процесс *орто*-циклоборирования с образованием *экзо*-полиэдрического пятичленного кольца [29].

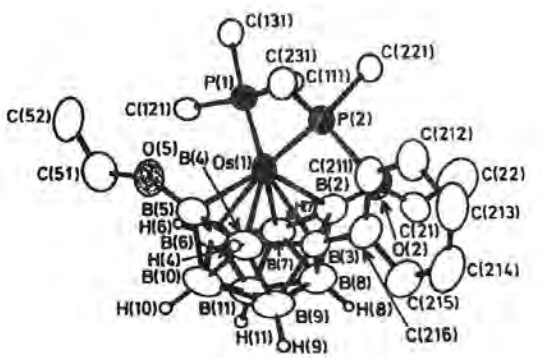


Рис. 5.4.21. Строение $[(PPh_3)\text{-}(Ph_2PC_6H_4)OsB_{10}H_7(OEt)_2]$

$B_{10}H_{10}^{2-} + [OsCl_2(PPh_3)_2] + 2EtOH \rightarrow [2,5\text{-}(OEt)_2\text{-}1\text{-}(PPh_3)\text{-}1\text{-}(o\text{-}Ph_2PC_6H_4\text{-}клозо\text{-}1\text{-}OsB_{10}H_7\text{-}3)]$

Рутений аналогичный комплекс не образует. Достаточно хорошо изучены реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ с комплексами родия. Так реакция $[Et_3NH]_2\ B_{10}H_{10}$ с $[PhCl_3(PMe_2Ph)_3]$ в кипящем метаноле образует [1,1-$(PMePh)_2$-1,2-μ-H-2,5-(OMe_2)-*изоклозо*-1-$PhB_{10}H_8$] (рис. 5.4.22), а также с ещё меньшим выходом комплекс [1,1-$(PMePh)_2$-1,2-μ-H-2-Cl-5-(OMe)-*изоклозо*-1-1-$PhB_{10}H_8$] [30].

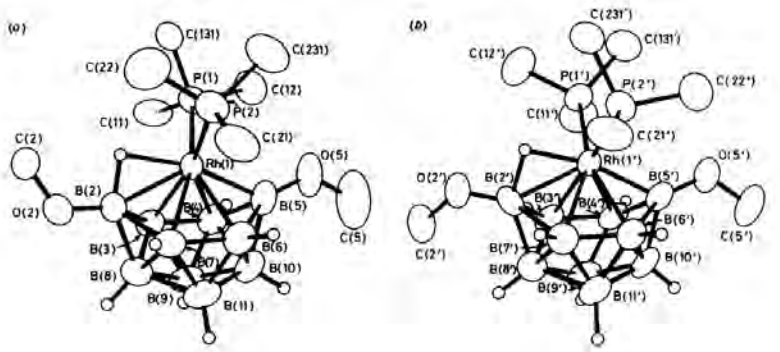


Рис. 5.4.22. Строение двух ротамеров $[(PMe_2Ph)_2RhHB_{10}H_8(OMe)_2]$ по данным РСА

$$B_{10}H_{10}^{2-} + [RhCl_3(PMe_2Ph)_3 \xrightarrow[CH_3OH]{t_{кип.}} [1,1\text{-}(PMe_2Ph)_2\text{-}1,2\text{-}\mu\text{-}H\text{-}2,5\text{-}(OMe)_2\text{-}\textit{изоклозо}\text{-}1\text{-}PhB_{10}H_8]$$

$$+ [1,1\text{-}(PMe_2Ph)_2\text{-}1,2\text{-}\mu\text{-}H\text{-}2\text{-}Cl\text{-}5\text{-}(OMe)\text{-}\textit{изоклозо}\text{-}1\text{-}PhB_{10}H_8]$$

Отличие строения этих родаборанов от строения соединений Ru и Os заключается в том, что атом родия, занимая вершинную позицию в 11-вершиннике, включён также и в остовное связывание через одну связь Rh-H-B и пять связей Rh-B. Циклопентадиенильные комплексы родия также участвуют в реакциях с $B_{10}H_{10}^{2-}$ [7]. Взаимодействие $[Rh(C_5Me_5)Cl_2]_2$ с $[NEt_3H]_2B_{10}H_{10}$ в хлористом метилене при комнатной температуре в течение 30 мин. даёт с 45% выходом одиннадцативершинный родаборан.

$$B_{10}H_{10}^{2-} + [Rh(C_5Me_5)Cl_2]_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{20^0C} [1\text{-}(C_5Me_5)\text{-}1\text{-}RhB_{10}H_{10}]$$

При проведении этой реакции в CH_3OH при 20^0C через 15 минут образуется $[1\text{-}(C_5Me_5)\text{-}2\text{-}(OMe)\text{-}1\text{-}RhB_{10}H_9]$ (рис. 5.4.23).

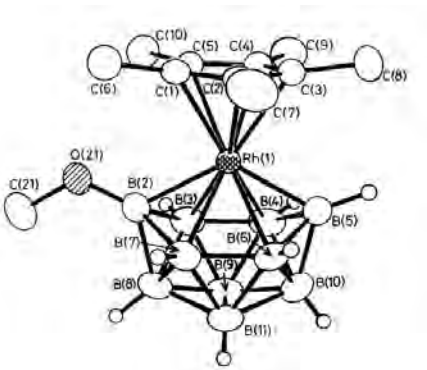


Рис. 5.4.23. Строение $[1\text{-}(\eta^5\text{-}C_5Me_5)\text{-}1\text{-}RhB_{10}H_9\text{-}2\text{-}(OMe)]$.

$B_{10}H_{10}^{2-} + [Rh(C_5Me_5)Cl_2]_2 + 2MeOH \rightarrow [1\text{-}(C_5Me_5)\text{-}2\text{-}(OMe)\text{-}1\text{-}RhB_{10}H_{10}]$

В [93] приведены синтез и структурные данные по икосаэдрическим соединениям $[(C_2H_5Rh)_2B_{10}H_{12}]$ (рис. 5.4.24), $[(C_2H_5Rh)_2B_{10}H_8(OH)_2]$ и $[(C_2H_5Rh)_2B_{10}H_9(OH)]$, где атомы родия занимают положения у основания *изоклозо*-системы с межатомными расстояниями Rh1-Rh2 2,9546(7); Rh1-B(1) 2,137(9); B1-B2 1,683(14) Å.

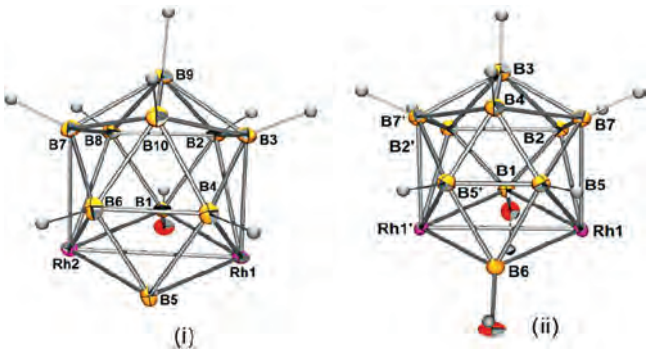


Рис. 5.4.24. Строение и нумерация атомов в $[(Cp^*Rh)_2B_{10}H_9(OH)]$ (слева) и $[(Cp^*Rh)_2B_{10}H_8(OH)_2]$

Между Rh1 и Rh2, как и в случае $[(C_2H_5Re)_2B_{10}H_{12}]$, присутствует так называемая кросс-кластерная Rh-Rh связь. Для родия известны десятивершинные родий-бораны, содержащие 3 и 4 атома родия в *изоклозо*-кластерах Rh_3B_7 и Rh_4B_6 [87]. Синтез их основан на низкотемпературной реакции $[(C_2H_5)RhCl_2]$ с $LiBH_4$•ТГФ в толуоле. Расстояния Rh-Rh 2,8144(18) для (I) и 2,8013(4) Å для (II). Рис. 5.4.25 представляет расположение атома иридия в десятивершинниках иридий-боранах при R=4.

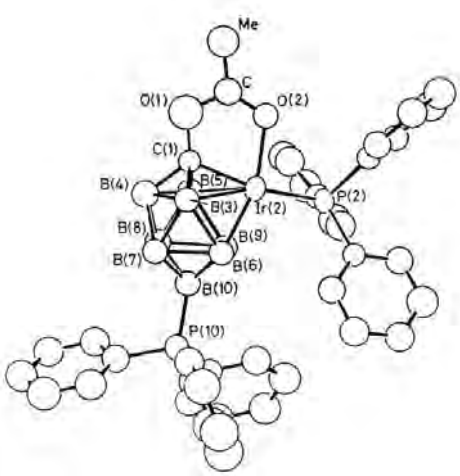


Рис. 5.4.25. Строение [μ-1,2-$(MeCO_2)$-2-H-2,10-$(PPh_3)_2$-*клозо*-1,2-$ClIrB_8H_7$.

В отличие от рассмотренных выше реакций $B_{10}H_{10}^{2-}$ с соединениями Ru, Os и Rh соединения иридия в реакции с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ не вступают. В основном образуются продукты частичной деградации борного остова B_{10} с внедрёнными иридиевыми фрагментами. Так, например, взаимодействие комплекса иридия $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ с $B_{10}H_{10}^{2-}$ в кипящем метаноле приводит к *изонидо*-металлоборану состава $[\{IrC(OH)B_8H_6(OMe)\}(C_6H_4PPh_2)(PPh_3)]$, являющиеся продуктами частичной деградации остова B_{10}. Строение этого металлоборана имеет ряд особенностей. Одно из фенильных колец трифенилфосфина PPh_3 участвует в *орто*-циклоборировании с образованием IrCCB-цикла. Соединение имеет необычную *изонидо*-десятивершинную кластерную структуру, формально производную от *клозо*-одиннадцативершинной путём удаления пентакоординационной, а не гептакоординационной вершины. Интересно также отметить, что карбонильный лиганд при атоме иридия участвует в данной реакции в образовании кластера [32-34]. Другим соединением, выделенным в этой реакции в следовых (< 1%) количествах, является десятивершинный *клозо*-иридакарборан [μ-1,2-(MeCOO)-2-H-2,10-$(PPh_3)_2$-*клозо*-1,2-$CIrB_8H_7$] (рис. 5.4.25). Ещё одним продуктом этой реакции является металлоборан [1,1-$(CO)_3$-1-(PPh_3)-2,2-$(Ph_2PC_6H_4)_2$клозо-1,2-$Ir_2B_4H_2$-3,5)] с октаэдрическим остовом Ir_2B_4 и атомами иридия, занимающими соседние вершины [37, 38]. Известны также реакции полиэдрического расширения с участием Pt и Pd. Например, икосаэдрический $[0\text{-}(PMe_2Ph)_2Pt_2B_{10}H_{10}]$, в котором два атома металла внедрены в борный остов и находятся в *орто*-положении друг к другу. Реакция аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с комплексом $[Pt[Ph_3]_2Cl_2]$ в кипящем метаноле приводит к ряду металлобораном и производных $B_{10}H_{10}^{2-}$ (рис. 5.4.26), а сольвотермальная реакция в кипящем этаноле образует два платинобората [97].

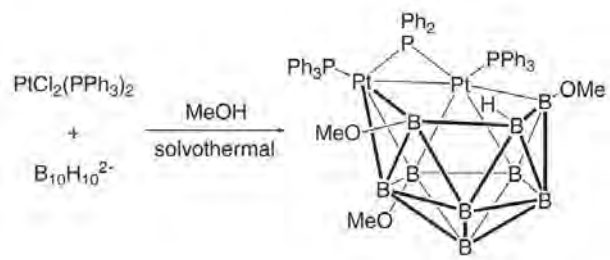


Рис. 5.4.26. Сольвотермальная реакция между $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $PtCl_2(PPh_3)_2$ в MeOH

Ещё ранее в [25, 99, 111] при взаимодействии $K_2B_{10}H_{10}$ с $[(Ph_3)_3P]_2PtCl_2$ в горячем спиртовом хлороформе образуется два изомерных комплекса: $[(Ph_3)_3P]_2PtB_{10}H_{11}(OC_2H_5)$, а с комплексом (diphos)$PtCl_2$ (diphos-1,2-бис(дифенифосфино)этан образуется три изомера $[(diphos)PtB_{10}H_{11}(OC_2H_5)]$.

Ряд формально *клозо*-двенадцативершинных металлобораном содержащих одновременно с B_{10} два металлоатома - Pt и Pd получен в [96, 102]: $\{[P(Me)_2PPh]_2PtPd(phen)B_{10}H_{10}\}$ (I) и $\{[P(Me)_2PPh]_2Pt(SO_2)Pd(phen)B_{10}H_{10}\}$ (II),

где phen-молекула фенантролина. Первое соединение было синтезировано из реакции между $PtCl_2[P(Me)_2PPh]_2$ и $[(phen)PdB_{10}H_{12}]$ в толуоле при низких температурах (-70^{0}C) с повышением до комнатной. Его структура (рис. 5.4.27) сходна со структурой $\{[P(Me)_2PPh]_4Pt_2B_{10}H_{10}\}$, синтезированного этими же авторами в [100].

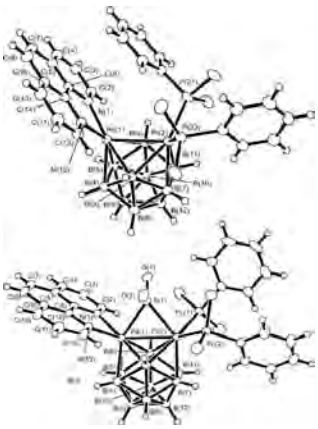


Рис. 5.4.27. Структура $[(PMe_2Ph)_2PtPd\text{-}(phen)B_{10}H_{10}]$ (сверху) и $[(PMe_2Ph)_2PtSO_2Pd\text{-}(phen)B_{10}H_{10}]$ (снизу).

При пропускании SO_2 через раствор I в CH_2Cl_2 происходит присоединение молекулы диоксида серы с образованием (II). Молекула SO_2 является мостиковой связью между Pt-Pd и межатомное расстояние Pt-S составляет 2,4369(1) Å, что сравнимо с расстоянием Pt-S в $\{[P(Me)_2Ph]_4$ и $(SO_2)Pt_2B_{10}H_{10}\}$ 2,355(2) Å [100].

В обширной работе [101] обобщены методы получения биметаллоборатных полиэдрических комплексов $[(PMe_2Ph)_4MM^IB_{10}H_{10}]$, где MM^I=Pt_2, PtPd, Pd_2 (Me-CH_3, Ph-C_6H_5). Монометаллобораны $[(PMe_2Ph)_2MB_{10}H_{12}]$ (M=Pt, Pd) синтезированы по реакции комплексов $[MeCl_2(PMe_2Ph)_2]$ с декабораном $B_{10}H_{14}$ в дихлорметане. Биметаллические металлобораны синтезированы прибавлением двух эквивалентов $KHBEt_3$ к суспензии $[(PMe_2Ph)_2M\text{-}B_{10}H_{12}]$ в толуоле при низкой температуре с последующим добавлением $[Me^ICl_2(PMe_2Ph)_2]$, причём MM^I=PtPd в одном случае, PtPt – во втором и PdPd – в третьем.

В результате синтезированы: $\{[P(Me)_2Ph]_4M_2B_{10}H_{10}\}$, (M=Pt, Pd); $\{[P(Me)_2Ph]_4MM^IB_{10}H_{10}\}$, ($MM^I$=Pt, Pd), причём во всех синтезированных соединениях присутствуют связи Pt-Pt, Pt-Pd и Pd-Pd. Биметаллический комплекс с Pt_2 был получен ранее [102]. На рис. 5.4.28 приведена молекулярная структура $[(PMe_2Ph)_4Pd_2B_{10}H_{10}]$.

Фенильные кольца и атомы водорода метильных групп опущены.

Расстояния Pd(1)-Pd(2) 2,9163(3) Pd(1)-B(3) 2,346(3);
Pd(1)-P(1) 2,3860(6); Pd(1)-B(4) 2,212(3)
Pd(1)-P(2) 2,3806(6); Pd(1)-B(5) 2,223(3),

причём эквивалентные кластерные позиции: Pd(1)≡Pd(2), B(3)≡B(6), B(4)≡B(II), B(5)≡B(7), B(8)≡B(10), B(9)≡B(12).

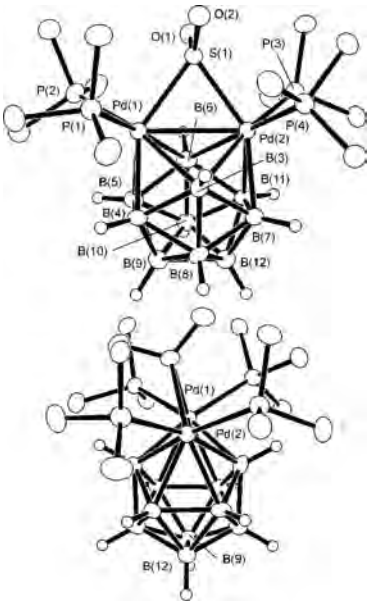


Рис. 5.4.28. Структура $[(PMe_2Ph)_4(SO_2)Pd_2B_{10}H_{10}]$.

При насыщении этих комплексов CO, O_2 и SO_2 происходит процесс мостикового присоединения молекул CO, O_2 и SO_2 и связи M-M[1] в соответствии со схемой (рис. 5.4.29). Аналогичное соединение известно и для Pd (II). Этот процесс присоединения обратим.

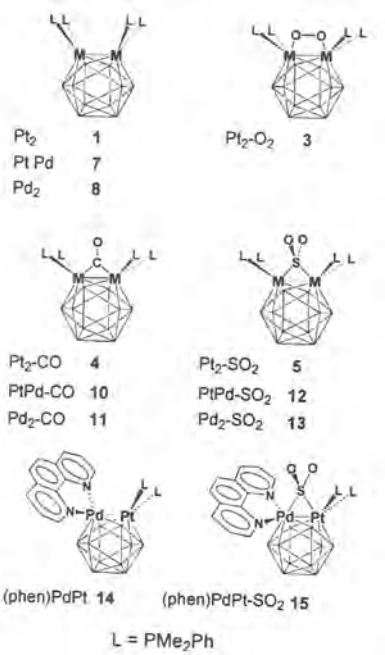


Рис. 5.4.29. Икосаэдрические металлабораны с платиновыми металлами

На рис. 5.4.29 приведены молекулярные структуры комплексов с CO и SO_2. Данные РСА и ИКС показывают, что в комплексах с CO связь CO значительно уменьшается в ряду [PtPt] > [PtPd] > [PdPd]. Аналогичная тенденция наблюдается и в комплексах с SO_2. В дополнение комплекс $[(PMe_2Ph)_4PtB_{10}H_{10}]$ обратимо присоединяет O_2 с образованием $[(PMe_2Ph)_4(O_2)Pt_2B_{10}H_{10}]$, в котором молекула O_2 занимает мостиковое положение с атомами платины.

$B_{11}H_{11}^{2-}$. Реакции полиэдрического расширения для аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ слабо изучены ввиду его малой устойчивости и доступности в отличие от аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, взаимодействие которого с различными соединениями непереходных и переходных элементов изучено достаточно подробно. Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ отличается в ряду $B_nH_n^{2-}$ нежёсткостью структуры и особенно высокой флуктуацией борного остова и уже при комнатной температуре по данным ^{11}B-ЯМР-спектров в растворе все атомы бора в B_{11}-остове близки к эквивалентным [70]. Свободный анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ по расчётам имеет симметрию C_{2v} с 5-ю наборами эквивалентных атомов бора (в основном состоянии), причём структура C_{2v} рассматривается как идеализированная, так как теория центральной трехцентровой связи [68] не даёт приемлемой валентной структуры, а упрощённая теория МО [69] указывает на открытую валентную структуру *(нидо*-структуру борного остова) C_{5v}, которую можно представить, если у правильного икосаэдра удалить один BH-фрагмент [64-67]. Эти две структуры (C_{2v} и C_{5v}) очень близки, и данные ЯМР-спектров не так однозначны и не совпадают полностью ни с одной жёсткой структурой $B_{11}H_{11}^{2-}$ [63-65].

Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ легко расширяется до 12-вершинного икосаэдрического $B_{12}H_{12}^{2-}$ либо реакцией с триэтилбораном $H_3BN(C_2H_5)_3$ непосредственно в триэтиламинборане, либо с борогидридом BH_4^- [48, 73]:

$$B_{11}H_{11}^{2-} + H_3BN(C_2H_5)_3 \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + N(C_2H_5)_3 + H_2$$

Либо термическим диспропорционированием:

$$2B_{11}H_{11}^{2-} \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-}$$

В свою очередь при повышении температуры декаборатный анион также в основном трансформируется в $B_{12}H_{12}^{2-}$. Известны также реакции внедрения атома металла в анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ с использованием циклопентадиенильных комплексов никеля [20, 30, 39, 40, 48]. Так, при реакции аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ с $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$ в тетрагидрофуране, а с $[(C_5H_5)_2Ni]$ в 1,2 диметоксиэтане образуется икосаэдрический никельборановый анион $[(C_5H_5)NiB_{11}H_{11}]^-$. Металлобораны с 12-вершинным металлоборатным остовом $MB_{11}H_{11}$ синтезируются главным образом реакциями полиэдрического расширения двумя синтетическими путями: а) путём внедрения атома металла в *клозо*-каркас $B_{11}H_{11}^{2-}$ и б) путём закрывания 11-вершинной (или десятивершинной) *нидо*-структуры с переходом в *клозо*-структуры с остовами MB_{11} или $M^1M^{11}B_{10}$. Взаимодействие $B_{11}H_{11}^{2-}$ с $[(C_5H_5)_3Ni_2]BF_4$ протекает мгновенно с образованием сложной смеси продуктов, включая анион $[[(C_5H_5)NiB_{11}H_{11}]^-$ [20, 39, 40, 48, 71]. Все эти никельбораны имеют икосаэдрическую *клозо*-структуру.

$$B_{11}H_{11}^{2-} + [(C_5H_5)Ni(CO)]_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} [(C_5H_5)NiB_{11}H_{11}]^- + 2CO + C_5H_5^-$$

$$B_{11}H_{11}^{2-} + [(C_5H_5)_2Ni] \xrightarrow{[1,2\text{-}(CH_3O)_2C_2H_4]} [(C_5H_5)NiB_{11}H_{11}]^- + C_5H_5^-$$

Таким же прямым внедрением детероатома в B_{11}-остов можно использовать и неметаллы

$$B_{11}H_{11}^{2-} + (C_2H_5)_3NBH_3 \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + (C_2H_5)N + H_2 \quad [48]$$

Икосаэдрические металлобораты с остовом MB_{11} синтезированы также реакциями полиэдрического расширения путём «закрытия» одиннадцативершинной *нидо*-структуры с борным остовом B_{11}. Наиболее известными и близкими к аниону $B_{11}H_{11}^{2-}$ являются *нидо*-структуры $B_{11}H_{14}^-$ и $B_{11}H_{13}^{2-}$, причём второй анион образуется из первого при дегидрировании [49]. Сам анион $B_{11}H_{14}^-$ проявляет свойства как кислоты, так и основания по Бренстеду: при протонировании образуется уидекаборан $B_{11}H_{15}$, а депротонирование ведёт к дианиону $B_{10}H_{13}^{2-}$ [49]. Известно несколько методов получения $B_{11}H_{14}^-$ на основе декаборана [77, 78], пентаборана-9 [69] и борогидрида натрия [49]. В качестве «крышки» для захлопывания *нидо*- B_{11} структуры с образованием икосаэдрической *клозо*-структуры могут выступать как атомы металлов, так и неметаллов. В реакциях образования гетероборанов и гетероборатных анионов на основе $B_{11}H_{11}^{2-}$ всегда принимают участие реагенты депротонирования типа LiC_4H_9. Анион $B_{11}H_{14}^-$, так же как и $B_{11}H_{11}^{2-}$ при взаимодействии с триэтиламинбораном $H_3BN(C_2H_5)_3$ образует икосаэдрический $B_{12}H_{12}^{2-}$

$$B_{11}H_{14}^- + H_3BN(C_2H_5)_3 \xrightarrow{150^0C} B_{12}H_{12}^{2-} + HN(CH_3)_3^+ + 2H_2 \quad [52]$$

Вместо триэтилборана применяют борогидрид натрия в кипящем диглиме

$$B_{11}H_{14}^- + BH_4^- \xrightarrow[T_{кип.}]{\text{диглим}} B_{12}H_{12}^{2-} + 3H_2$$

Анион $B_{11}H_{14}^-$ с хлороформом образует оксаэдрический монокарбоновый анион $CB_{11}H_{12}^-$ [75]

$$B_{11}H_{14}^- + CHCl_3 + 3OH^- \rightarrow CB_{11}H_{12}^- + 3H_2O + 3Cl^-$$

Икосаэдрические структуры с одним атомом фосфора в остове образуются по реакциям:

$$B_{11}H_{14}^- + PCl_3 + 3Li(C_4H_9) \rightarrow PB_{11}H_{11}^- + 3Li^+ + 3Cl^- + 3C_4H_{20} \quad [58]$$

$$B_{11}H_{13}^{2-} + CH_3PCl_2 \rightarrow (CH_3)PB_{11}H_{11}^- + 2Cl^- + H_2 \quad [52, 59]$$

Структура $B_{11}H_{11}PCH_3$ представлена на рис. 5.4.30.

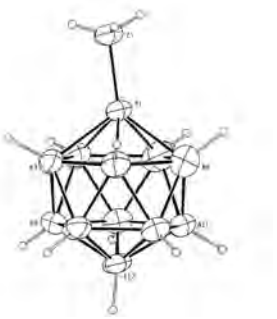


Рис. 5.4.30. Структура $B_{11}H_{11}PCH_3$.

Синтезированы также 12-вершинные *клозо*-структуры в реакциях $B_{11}H_{14}^-$ с комплексами никеля [114], икосаэдрические структуры, содержащие в борном остове по одному атому непереходного элемента As [53-56], Sb [51, 52, 59], Bi [51, 52, 59]; Ge [50], Sn [58], Pb [58], Al [46]:

$2B_{11}H_{14}^- + As_2O_3 \rightarrow 2AsB_{11}H_{11}^- + 3H_2O$

Таким же методом были синтезированы *клозо*-анионы с Sb и Bi. Структура всех этих элементоборанов аналогична фосфорборану. Известны также гетерофосфорбораны состава $[1,2\text{-}PE_{10}H_{10}]$ (рис. 5.4.31), синтезированные на базе декабората $B_{11}H_{14}$ галогенидов P_4As; P_4Sb; P_4Bi.

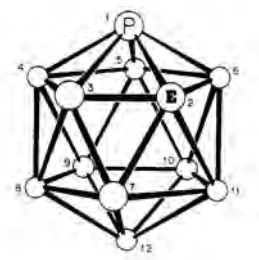


Рис. 5.4.31. Нумерация атомов в $1,2\text{-P(E)}B_{10}H_{10}$.

В работах [51, 52, 59] представлен синтез различных икосаэдрических элементоборанов, содержащих один или два гетероатома (одинаковых или различных): $1,2\text{-}Bi_2B_{10}H_{10}$; $1,2\text{-}PBiB_{10}H_{10}$; $1,2\text{-}ASBiB_{10}H_{10}$; $1,2\text{-}As_2B_{10}H_{10}$; $1,2\text{-}SbBiB_{10}H_{10}$; $1,2\text{-}Sb_2B_{10}H_{10}$; $[(CH_3)_4N](B_{11}H_{11}Bi)$. Синтез этих соединений основан на реакции полиэдрического расширения декаборана $B_{10}H_{14}$ с соединениями других элементов. Структура и нумерация висмутборанов общей формулы $1,2\text{-EBiB}_{10}H_{10}$ приведена на рис. 5.4.32.

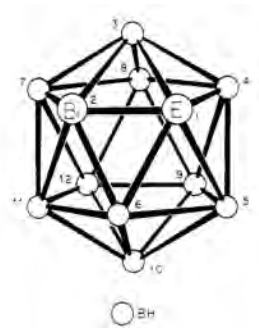


Рис. 5.4.32. Структура и нумерация атомов в $1,2\text{-(E)BiB}_{10}H_{10}$ (E = P, As, Sb, Bi).

В $B_{10}H_{10}Bi_2$ расстояние Bi-Bi составляет 2, 990 Å. Во всех случаях присутствует связь Bi-E (Bi-Bi, Bi-Sb, Bi-As и Bi-P). Такая же структура сохраняется и для икосаэдрических $B_{10}H_{10}Sb_2$ и $B_{10}H_{10}As_2$. Кроме того, *клозо*-анионы состава $EB_{11}H_{11}^-$ (E=As, Sb, Bi) синтезированы по реакции:

$$B_{11}H_{14}^- + ECl_3 + 3N(C_2H_5)_3 \xrightarrow{\text{ТГФ}} EB_{11}H_{11}^- + 3NH(C_2H_5)_3^+ + 3Cl^- \qquad [52, 59]$$

В реакциях $B_{11}H_{14}^-$ с $NaHSeO_3$ или TeO_2 в водно-гептановых растворах образуются селено- и теллурододекабораны $SeB_{11}H_{11}$ и $TeB_{11}H_{11}$ [61]. Достаточно хорошо изучен нейтральный азоборан $NB_{11}H_{11}$ со структурой икосаэдра (C_{5v}) [79-82], а

также его производные $RNB_{11}H_{11}$ (R=H, CH_3, C_6H_5) и *нидо*-структуры $[RNB_{11}H_{11}X]^-$ или $RNB_{11}H_{11}L$ (X=F-I, OR и др.; L= $NH(C_2H_5)_2$, $NH_2C_4H_9$ и др.). *Клозо*-12-вершинный $SB_{11}H_{11}$ при десульфурировании (Na в жидком NH_3) дает $B_{11}H_{11}^{2-}$.

Взаимодействие $B_{11}H_{14}^-$ с дихлоридами $GeCl_2$ и $SnCl_2$ приводит к образованию икосаэдрических структур $EB_{11}H_{11}^{2-}$ [58]:

$$B_{11}H_{14}^- + ECl_2 + 3Li(C_4H_9) \rightarrow EB_{11}H_{11}^{2-} + 2LiCl + Li^+$$

Особенно много работ как по синтезу станноборанов $B_{11}H_{11}Sn^{2-}$, $B_{11}H_{11}SnCH_3^-$ (рис. 5.4.33) [58, 85, 112], так и по их применению в качестве лигандов в координационных соединениях переходных элементов, особенно Pd, N, Pt, Au [58, 112].

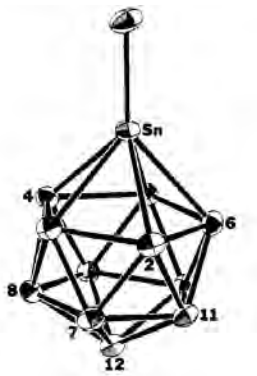


Рис. 5.4.33. Строение аниона $B_{11}H_{11}SnCH_3^-$

Изучены структура, спектральные данные и характер связывания Sn-B. Аналогично, хотя и не в таких масштабах, исследованы германобораны $B_{11}H_{11}Ge^{2-}$, $B_{11}H_{11}GeCH_3^-$ [58, 112]. В [46] синтезированы икосаэдрические алюминийборатный анион $B_{11}H_{11}AlCH_3^{2-}$ и анион $B_{11}H_{11}Pb^{2-}$. Во всех этих оксаэдрических структурах гетероатом занимает одну из вершин икосаэдра, например, рис. 5.4.34 представляет структуру аниона $B_{11}H_{11}AlCH_3^{2-}$ [46]:

$$B_{11}H_{14}^- + PbCl_2 + 3OH^- \rightarrow PbB_{11}H_{11}^{2-} + 3H_2O + 2Cl^-$$

$$B_{11}H_{13}^{2-} + Al(CH_3)_3 \xrightarrow[110^0C]{\text{глим}} [B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-} + 2CH_4$$

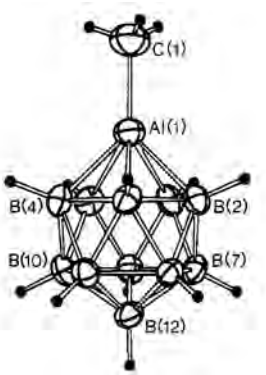


Рис. 5.4.34. Структура аниона $[1\text{-Me-}1\text{-}AlB_{11}H_{11}]^{2-}$

Кристаллическая структура установлена методом РСА на соединении $[(C_6H_5)_4]_2[B_{11}H_{11}Al(CH_3)]$. Расстояние B-Al 2,131(4)-2,140(4) Å; B-B находятся в обычных пределах для боратов; Al-C 1,942(4) Å. Среди металлоборанов на основе аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ и близких к нему по структуре кластеров наиболее изучены реакции образования никельборанового аниона $[(C_5H_5)NiB_{11}H_{11}]^-$, который может быть получен не только реакциями полиэдрического расширения *клозо*-кластера $B_{11}H_{11}^{2-}$ и внедрением в борный остов одного атома никеля, но и по реакции [20]

$$B_{11}H_{13}^{2-} + [(C_5H_5)_2Ni]_2 \xrightarrow[CH_3CN]{Na/Hg} [(C_5H_5)NiB_{11}H_{11}]^- + C_5H_5^- + H_2 \qquad \text{(рис. 5.4.35)}$$

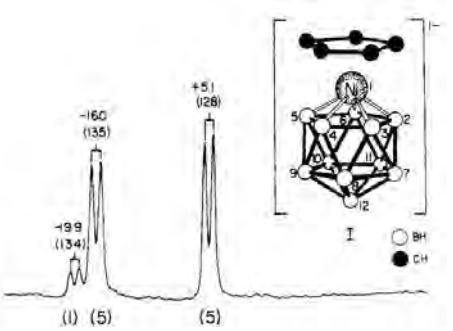


Рис. 5.4.35. Строение и ^{11}B ЯМР спектр $[(C_6H_5Ni)B_{11}H_{11}]^-$.

При взаимодействии $B_{11}H_{14}^-$ с хлоридом никеля в водном растворе NaOH (2,5M) с высокими выходами получается аналог никелецена [61, 74]

$2B_{11}H_{14}^- + NiCl_2 + 4OH^- \rightarrow [1,1^1\text{-}Ni(B_{11}H_{11})_2]^{4-} + 4H_2O + 2Cl^- + 2H^+$

Аналогично протекают реакции с оксидом меди CuO, а также с Cu_2O, CuCl, $CuCl_2$:

$2B_{11}H_{14}^- + CuO + OH^- \rightarrow [Cu(B_{11}H_{11})_2]^{3-} + 2H_2O + 3/2H_20$ [61, 74].

Оба комплекса имеют сэндвичевую структуру (рис. 5.4.36), в которой два икосаэдра связаны общим атомом металла.

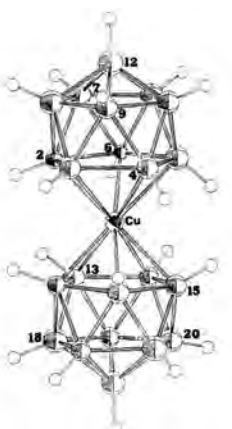


Рис. 5.4.36. Строение аниона $[Cu(B_{11}H_{11})_2]^{3-}$

Эти реакции могут формально рассматриваться как между $B_{11}H_{11}^{4-}$ и 6е- катионами Cu^{6+} и Ni^{6+} с образованием 18е структуры добавлением двух «ollide» анионов. Окисление металлов осуществляется протоном H^+ с последующим выделением H_2.

Икосаэдрический родий-содержащий боратный анион образуется при реакции [83] с $L=(C_6H_5)_3P$ и аналогичными сильными основаниями, достаточными для акцентирования протона.

ТГФ

$B_{11}H_{12}^{3-} + [RhClL_3] \rightarrow [B_{11}H_{11}(RhL_2)]^{3-} + [LiH]Cl$

Обмен H^-/L или H^-/Br^- наблюдается при взаимодействии $B_{11}H_{14}^-$ с $PdBr_2L_2$ ($L=[P(CH_3)_2C_6H_5)]$ [113]:

$B_{11}H_{14}^- + PdBr_2L_2 \rightarrow [B_{11}H_8BrL_2(PdBrL)]^- + L + 3H_2$

При реакции $B_{11}H_{11}^{2-}$ хлоридом железа (III) в водном растворе вместо внедрения атома металла в борный остов происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием димерного аниона $B_{22}H_{22}^{2-}$ [48, 52, 64]:

$2B_{11}H_{11}^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow B_{22}H_{22}^{2-} + 2Fe^{2+}$

Образование димера $B_{22}H_{22}^{2-}$ впервые было показано в [48, 52, 64] при окислении $B_{11}H_{14}^-$ пероксидом водорода H_2O_2 [50]. Рентгеноструктурный анализ $[NBzEt_3][N(PPh_3)_2]B_{22}H_{22}^{2-}$ (рис. 5.4.37) [48, 50] показал, что кристалл принадлежат к пр.гр. $Pna2_1$, параметры элементарной ячейки: a = 20,597(3); b = 11,264(2); c = 24,735(6) Å; z = 1,147 г/см³; $\rho_{раст.}$ = 1,47 г/см³, R = 0,071.

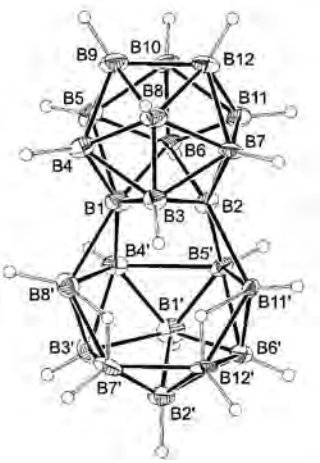


Рис. 5.4.37. Строение аниона $[B_{22}H_{22}]^{2-}$

В структуре $B_{22}H_{22}^{2-}$ оба кластера B_{12} имеют общее ребро, причём оба икосаэдрических кластера деформированы по-разному: более открытый полиэдр имеет тетрагональные и гексагональные грани. Таким образом, структура $B_{22}H_{22}^{2-}$ не относится ни к *клозо*- ни к *нидо*- системам. В структуре 55 B-B связей. Наиболее длинные четыре связи B-B (1,89-1,94 Å) расположены между *клозо*-B_{12} и *нидо*-B_{10} фрагментами, а также между B4-B5 (2,09 Å) и $B7^1$-$B12^1$ (1,88 Å). За исключением B-B связей в области B_{12}-B_{10} общей области все остальные сравнимы со связями в *клозо* $B_{12}H_{12}^{2-}$ и *нидо*- $B_{10}H_{14}$.

$B_{12}H_{12}^{2-}$. Для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ не характерны реакции полиэдрического расширения с внедрением гетеро(гомо)аниона металла (или неметалла) в полиэдрическую структуру. Как известно, икосаэдр является самым многовершинным правильным полиэдром, как было показано ещё в древние времена. И все остальные члены серии $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12) переходят в $B_{12}H_{12}^{2-}$ при пиролизе:

$$B_nH_n^{2-} \xrightarrow{t} B_{12}H_{12}^{2-}$$

Однако это не означает отсутствие металлоборанов со связями M-B, а отражает тот факт, что эти металлобораны не имеют структуру правильных многогранников (полиэдров).

При взаимодействии $B_{12}H_{12}^{2-}$ с различными комплексами переходных металлов наблюдаются следующие типы реакций:

- Образование тринадцативершинного шапочного полиэдра при сохранении борного икосаэдра, например, с комплексом рутения [47]:

$$Na_2B_{12}H_{12}^{2-} + [RuCl_3(P(CH_3)_2C_6H_5)_3] \xrightarrow[C_2H_5OH]{t^0_{кип.}} \{[P(CH_3)_2C_6H_5]_2RuB_{12}H_{12}\} + NaCl$$

- Замещение *экзо*-полиэдрических атомов водорода:

$$[(C_2H_3)_3NH]_2B_{12}H_{12}^{2-} + \{RuCl_3[P(C_6H_5)_3]\} \xrightarrow[C_2H_5OH]{t_{кип.}} \{[(P(C_6H_5)_3]_3ClRuB_{12}H_{11}N[(C_2H_5)_3]\}$$

- Комплексообразование с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ в качестве лиганда без разрыва связей B-B в борном полиэдре.
- Разложение аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с выделением водорода (в особенности с присутствии комплексов Pd и Pt).

Таким образом, реакции полиэдрического расширения с внедрением в борный остов анионов металлов или неметаллов в основном характерны и наиболее изучены для аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, в меньшей степени для анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$. Следует отметить, что в результате этих реакций, как правило, образуются кластеры с одним внедрённым атомом металла. Только для аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ известны металлобораны с двумя атомами металла, что можно объяснить высокой стабильностью икосаэдрических структур.

Полиэдрические рений-бораны. В серии работ Фельднера и сотр. приведены методы синтеза и структура полиэдрических металлоборанов, содержащих атомы рения в борном остове на основе реакций полиэдрического расширения борного остова [94, 95, 100, 103-108]. Основным исходным металлобораном был $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_4H_4]$, чаще представленный в форме $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_4H_8]$, который при взаимодействии с моноборaном BH_3 образует целую серию *клозо*-боранов $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_nH_n]$ (Me-CH_3; n = 7-10). Соединения рассматриваются как замкнутые дельтаэдрические системы с общим связыванием подобным в *клозо*-борановых анионах $B_nH_n^{2-}$; (n = 9-12), но с более плоской геометрией по сравнению со сферической для анионов $B_nH_n^{2-}$. Эти ренийборановые кластеры характеризуются высокими координационными числами рения, *кросс*-кла-

стерными расстояниями Re-Re и формальные кластерные электронные подсчеты трёх скелетных электронных пар показывают более высокий порядок, чем требуется для классической *клозо*-структуры с той же нуклеарностью.

Исходный ренийборан $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_4H_4$ синтезирован по реакции [94]:

$C_5Me_5ReCl_4 + 4LiBH_4 \rightarrow (C_5Me_5ReH_2)_2B_4H_4 + 4LiCl + 4H_2$

Структура $[(C_5Me_5Re)_2B_4H_8]$ представлена на рис. 5.4.38.

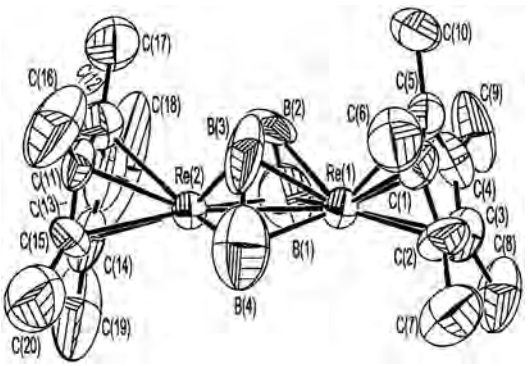


Рис. 5.4.38. Строение $(Cp^*Re)_2B_4H_8$

Аналогичным методом синтезирован хромоборан $[(C_5Me_5Cr)_2B_4H_8]$ [94]. Расстояния M-M в этх кластерах: Re-R 2,8091(8) и 2,87 Å для Cr-Cr. Теми же авторами синтезированы аналогичные соединения с такой же структурой $[(C_5Me_5)Me_2B_4H_8]$ для Ir [104]. Эти соединения как проверяют идеи кластерного электронного подсчёта, так и показывают, как внедрение более раннего переходного металла может привести к электронному дефициту [105].

Металлобораны $[(C_5Me_5Re)_2B_nH_n]$ с n = 7-10 были синтезированы по общей схеме [106].

$[(C_5Me_5ReH_2)_2B_4H_8] + 3BH_3 \cdot ТНФ \rightarrow [(C_5Me_5Re)_2B_7H_{11}]$

Реакция протекает в мягких условиях, в более жёстких образуется смесь $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_nH_n]$ с n = 8-10. Комплекс $[(C_5Me_5Re)_2B_7H_{11}]$ (рис. 5.4.39) можно также получать термолизом $[(C_5Me_5Re)_2B_4H_8]$ при более низких температурах, что позволяет получить более чистый продукт [106].

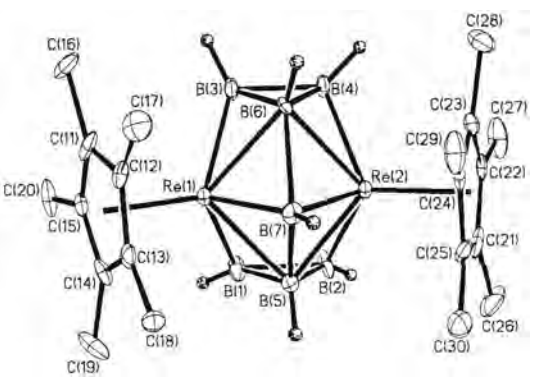


Рис. 5.4.39. Строение $(Cp^*Re)_2B_7H_{11}$.

В [94, 103] предложен более простой метод синтеза $[(C_5Me_5ReH)_2B_nH_n]$ на основе реакции $[C_5Me_5ReCl_4]$ и моноборанами. Все эти ренийбораны стабильны на воздухе и разделяются жидкостной хроматографией полностью. Чистые ренийбораны можно получать не из $[(C_5Me_5Re)_2B_4H_8]$, а из предыдущего соединения по реакции путём последовательной конденсации с BH_3·ТГФ. Все эти комплексы исследованы методом РСА. На рис. 5.4.40 приведена структура $[(C_p*Re)_2B_{10}H_{10}$.

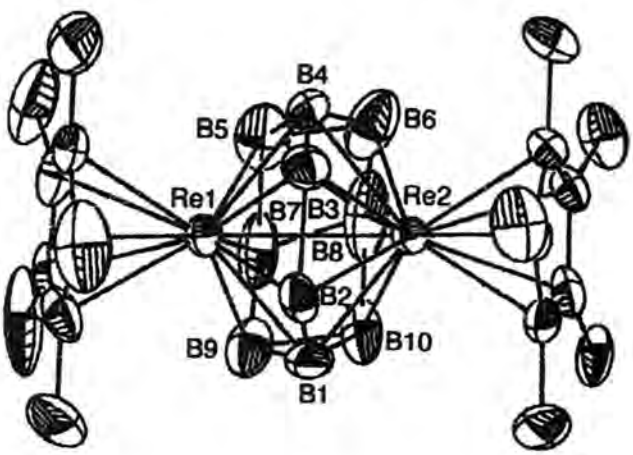


Рис. 5.4.40. Строение $[(Cp*Re)_2B_{10}H_{10}]$.

Формы каркасов этих ренийборанова отличаются от канонической дельтаэдрической для $B_nH_n^{2-}$ с n = 9-12 [106]. Наблюдаемые формы каркасов могут быть родственны каноническим путям DSD-перегруппировки. Следовательно, общая связанность вершин в них такая же, как и в дельтаэдрах $B_nH_n^{2-}$. Различие в том, что замена двух антиподальных BH^-- групп на фрагменты C_5Me_5Re порождает существенные изменения в распределении связанностей в вершинах. Атомы металла занимают вершины с более высокой связанностью, а некоторые из борановых фрагментов занимают более низкие. Поэтому форма ренийборановых каркасов деформируется (становится более плоской) вдоль оси, связывающей две вершины с наибольшей связанностью относительно более сферической борной формы. Эта деформация сближает атомы рения, создавая «перекрёсток» Re-Re взаимодействие.

Для ренийборанов известны также хлорпроизводные металлоборанов с замещением атомов водорода на хлор: $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_5Cl_5]$, $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_6H_4Cl_2]$, $[(C_5Me_5ReH_2)_2B_7H_6Cl]$ [106]. Структура полностью замещённого приведена на рис. 5.4.41.

Ренийбораны способны присоединять CO, однако не в форме мостика, как это наблюдается в Pt и Pd-содержащих металлоборанах, а образование связи возможно только с одним атомом Re через связь Re-CO [107].

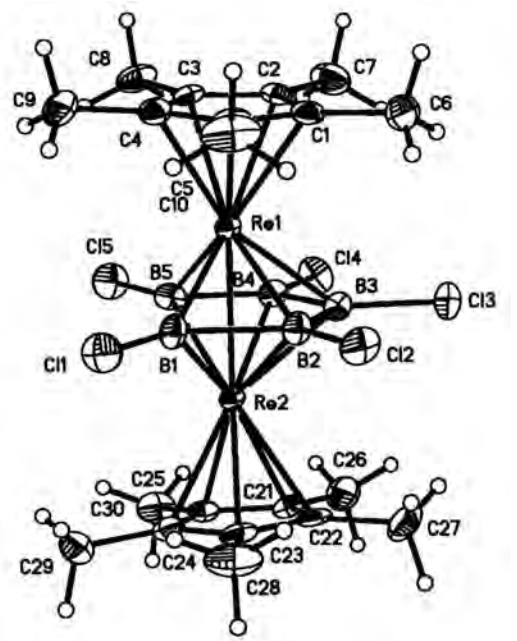


Рис. 5.4.41. Строение $(Cp^*ReH)_2B_5Cl_5$.

В [108] детально исследовали реакционную способность $[(C_5Me_5M)$-фрагментов с $LiBH_4$ и $BH_3 \cdot ТГФ$ в процессах образования металлоборанов и вклад электронной системы металлического фрагмента в кластерное связывание борного каркаса, и эти результаты хорошо вписываются в устоявшиеся мотивы для барановых кластеров. Эти авторы получили также замкнутые вольфрам-барановые кластеры по аналогии с вышерассмотренными кластерами рения. Так, пиролиз *нидо*-кластера $[(C_5Me_5H_3WB_4H_8]$ в толуольном растворе при 110^0C в запаянной трубке и последующим хроматографическим разделением смеси выделены *клозо*-металлобораны $[(C_5Me_5W)_2B_7H_9]$ и $[(C_5Me_5W_3(\mu H)B_8H_8]$ (рис. 5.4.42).

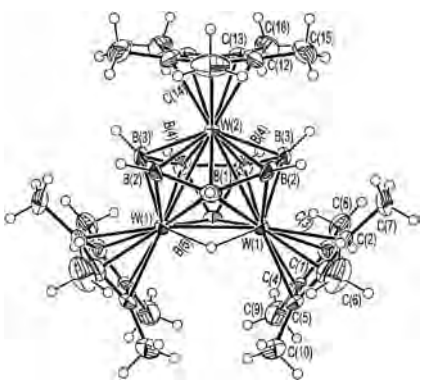


Рис. 5.4.42. Строение $Cp^*_3(\mu\text{-H})W_3B_8H_8$

В [100] авторы рассматривают роль переходного металла в химии металлобораноv с прямыми связями металл-бор, подчёркивают тот факт, что, несмотря на значительное количество соединений этого типа, их реакционная способность остаётся в значительной степени неясной, так как большинство из них выделено из сложных систем и с малыми выходами. Мало также понимания, как переходный металл может менять химию металлоборана.

Авторы [96-98, 100, 109-111, 115] также синтезировали ряд новых металлобораноv типа $[C_5Me_5M_2]B_4H_8$ с M=Re, Cr, Ru, Ir, которые подтверждают принципы кластерного электронного подсчёта и показывают, как внедрение предыдущего переходного металла может приводить к электронной ненасыщенности [98]. Среди синтезированных металлобораноv имеются структуры с двумя и большим числом атомов металла.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 5.4

1. *M.F. Howthorne, D.C. Young, P.A. Wegner,* JACS, vol. 87, p. 1818, 1965.
2. *N.N. Greenwood, J.A. McGinnety,* J. Chem. Soc., (Lond.). p. 331, 1965.
3. *J.D. Kennedy,* Prog. Inorg. Chem., vol. 34, p. 211, 1986; vol. 32, p. 519, 1984.
4. *L. Barton, D.K. Srivastava, E.W. Abel,* F.G.A. Stone, C. Wilkinson (Eds.), Comprehensive Organometallic Chemistry 11, v. 1, Pergamon Press, Oxford, 1995.
5. *A.S. Weller, R.H. Crabtree,* D.M.P. Mingos, (Eds) Comprehensive Organometallic Chemistry III, v. 3, Elsvier Ltd, 2007.
6. *Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо,* Химия элементов в 2-х т. пер. с англ. изд. Бином. Лаборатория знаний, М. 2008.
7. *W.J. Evans, M.F. Howthorne,* JACS, vol. 93, p. 3063, 1971.
8. *C.E. Housecroft, T.P. Fehlner.* Metalloboranes: Their Relationships to Metal-Hydrocarbon Complexes and clusters. Adv. Organomet. Chem., vol. 21, p. 57, 1982.
9. *R.N. Grimes,* Metallocarboranes and Metalloboranes Comprehensire Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1459, 1982.
10. *N.N. Greenwood,* J. Pure and Appl. Chem., vol. 55, p. 1415, 1983.
11. *T.P. Fehlner (ed),* Inorganometallic Chemistry, Plenum, N.Y., 1992.
12. а. *C.E. Housecroft,* Boranes and Metalloboranes: Structure, bonding and reactivity 2nd edition, Ellis Harwood, N.Y., London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1994;

    б. *F. Klanberg, D.R. Eaton, L.J. Guggenberger, E.L. Muetterties,* Inorg Chem., vol. 6, p. 1271, 1967.
13. *В.Л. Лагун, К.А. Солнцев, В.И. Пономарев и др.,* Журн. неорган. химии, т. 39, с. 531, 1994.
14. *Д.М. Виницкий, В.Л. Лагун, К.А. Солнцев,* Журн. неорган. химии, т. 29, с. 1714, 1984.
15. *L.J. Guggenberger,* Inorg Chem., vol. 7, p. 2260, 1968.
16. *K. Wade,* Adv. Inorg Chem. Radiochem., vol. 18, p. 1, 1976.
17. *J.R. Bowser, A. Bonny, J.R. Pipal, R.N. Griwes,* JACS, vol. 101, p. 6229, 1979.
18. *C.G. Salentine, C.E. Strouse, M.F. Howthorne,* Inorg. Chem., vol. 15, p. 1832, 1976.
19. *R.E. Williams,* Adv. Inorg Chem. Radiochem., vol. 18, p. 67, 1976.
20. *R.N. Leyden, B.P. Sullivan, R.T. Baher, M.F. Howthorne,* JACS, vol. 100, p. 3758, 1978; *R.N. Leyden, M.F. Hawthorne,* J. Chem. Soc. Chem. Commun. 310, 1975; *B.P. Sullivan, R.N. Leyden and M.F. Hawthorne,* J. Am. Chem. Soc., vol. 97, p. 455, 1975.
21. Metal Interaction with Boron Clusters Ed R.M.L. Crimes, N.Y., Plenum Press, 1982.
22. *N.N. Creenwood,* Pure Appl. Chem., vol. 55, p. 77, 1983.
23. *N.N. Creenwood,* Chem. Soc. Rev., vol. 13, p. 353, 1984.
24. *J.E. Crook, M. Erlington, N.N. Creenwood et al,* Polyhedron, vol. 3, p. 901, 1984; Dalton Trans, vol. 11, p. 2407, 1985.
25. *M. Erlington, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy et al,* Chem. Comm., vol. 21, p. 1398, 1984.
26. *X.L.R. Fontaine, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy et al,* Chem. Comm., vol. 22, p. 1717, 1987.
27. *M. Bown, X.L.R. Fontaine, N.N. Creenwood et al,* Dalton Trans, vol. 4, p. 925, 1988.
28. *M. Bown, X.L.R. Fontaine, N.N. Creenwood et al,* Chem. Comm., vol. 6, p. 442, 1987; Dalton Trans, vol. 11, p. 2781, 1987; p. 3039, 1990.
29. *M. Erlington, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy, M. Toruton-Pett,* Dalton Trans, vol. 10, p. 2277, 1986; Dalton Trans, vol. 11, p. 451, 1987.

30. *H. Fowkes, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy, M. Toruton-Pett,* Dalton Trans, vol. 3, p. 517, 1986.
31. *X.L.R. Fontaine, H. Fawkes, N.N. Creenwood et al,* Dalton Trans, vol. 11, p. 2417, 1987.
32. *J.E. Crook, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy W.S. McDonald,* Chem. Comm., vol. 10, p. 933, 1981.
33. *J.E. Crook, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy W.S. McDonald,* Chem. Comm., vol. 2, p. 83, 1983.
34. *J.E. Crook, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy W.S. McDonald,* Chem. Comm., vol. 7, p. 383, 1982.
35. *A.Yu. Bykov, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov,* Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 61, no. 13, p. 1629, 2016.
36. *А.Ю. Быков, Н.А. Селиванов, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов,* Вестник МИТХТ, т. 7, с. 5, 2012; Тонкие химические технологии, т. 11, № 2, с. 46, 2016.
37. *J. Bould, J.D. Kennedy,* Chem. Comm., vol. , p. 2447, 2008.
38. *J. Bould, M.G.S. Londesborongh, T. Baše, J.D. Kennedy,* XIII Intern. Conf. on Boron Chemistry, Spain, 2008, B09.
39. *B.P. Sullivan, R.N. Leyden, M.F. Hawthorne,* JACS, vol. 97, p. 455, 1975.
40. *R.N. Leyden, M.F. Hawthorne,* J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 310, 1975.
41. *V.R. Miller, R.N. Grimes,* JACS, vol. 95, p. 5078, 1973.
42. *V.R. Miller, R. Weiss, R.N. Grimes,* JACS, vol. 99, p. 5646, 1977.
43. *G. Wilkinson, P.L. Paulson, F.A. Cotton,* JACS, vol. 76, p. 1970, 1954.
44. *R.C. Dobbie, M. Green, F.G.A. Stone,* J. Chem. Soc. A, p. 1881, 1969.
45. *M.E. Switzer, M.F. Rettig,* J. Chem. Soc. Chem. Commun. p. 687, 1972.
46. *Th.D. Getman, Sh.G. Shore,* Inorg. Chem., vol. 27, p. 3439, 1988.
47. *M. Erlington, N.N. Creenwood, J.D. Kennedy, M. Tornton-Pett,* Dalton Trans, vol. 2, p. 451, 1987.
48. *O. Volkov, W. Dirk, V. Englert, P.Petzold,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 625, s. 1193, 1999.
49. *G.B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya et al,* Inorg. Chem., vol. 20, p. 1692, 1981.
50. *N.S. Hosmane, A. Franken, G. Zhang et al,* Main Group Met. Chem., vol. 21, p. 319, 1998.
51. *A.L.Spek,* Platon-94, University of Utrecht. The Netherlands, 1994.
52. *O. Volkov, P.Paetzold, J. Organometal.* Chem., vol. 680, p. 301, 2003.
53. *T.D. Getman, H.-B. Denie, L.Y. Hsu, S.G. Shore,* Inorg. Chem., vol. 28, p. 3612, 1989.
54. *J.L. Little, M.A. Whitesell, J.G. Kester at all.,* Inorg. Chem., vol. 29, p. 804, 1990.
55. *T.P. Hanusa, N.R. de Parisi, J.G. Kester et al,* Inorg. Chem., vol. 26, p. 4100, 1987.
56. *A. Onassas, C. R'Kha, T.H. Mongeot, B. Franke,* Inorg. Chimica Acta, vol. 180, p. 257, 1991.
57. *F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi,* J. Chem. Sol. Dalton Trans, p. 2365, 1984.
58. *R.W. Chapman, J.G. Kester, K. Folting et al,* Inorg. Chem., vol. 31, p. 979, 1992.
59. *J.L. Little, M.A. Whitesell, R.W. Chapman et al,* Inorg. Chem., vol. 32, p. 3369, 1993.
60. *J.L. Little, S.S. Pao, K.K. Sugathan,* Inorg. Chem., vol. 16, p. 1752, 1979.
61. *G.D. Freisen, L.J. Todd,* J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 349, 1978.
62. *W.N. Lipscomb,* Science, vol. 153, p. 373, 1966.
63. *F. Klanberg,* Muetterties, Inorg Chem., vol. 5, p. 1955, 1966.

64. *E.L. Muetterties, E.L. Hoel, C.G. Salentine, M.F. Hawthorne,* Inorg Chem., vol. 14, p. 950, 1975.
65. *E.I. Tolpin, W.N. Lipscomb,* JACS, vol. 95, p. 2384, 1973.
66. *T.E. Bery, F.N. Tebbe, M.F. Hawthorne,* Tetrahedron Lett, p.715, 1965.
67. *C. Tsai, W.E. Streib,* JACS, vol. 88, p. 4513, 1966.
68. *I.R. Epstein, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 10, p. 1921, 1971.
69. *W.N. Lipscomb,* Boron Hydrides, W.A. Benjamin, N.Y., 196.
70. *O. Volkov, P.Paetzold, Ch. Hu,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 632, s. 945, 2006.
71. *R.M. Kabani,* Polyhedron, vol. 15, p. 1951, 1996.
72. *J.-M. Don, Ch-H. Hu, W. Li at all,* Polyhedron, v. 165, 2323, 1997.
73. *H.C. Miller, N.E. Miller, E.L. Muetterties,* Inorg Chem., vol. 3, p. 1456, 1964.
74. *J.G. Kester, D. Keller, J.C. Huffman et al,* Inorg Chem., vol. 33, p. 5438, 1994.
75. *A. Franken, B.T. King, J. Rudolf et al,* Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 66, p. 1238, 2001.
76. *N.S. Hosmane, J.R. Werner, Z. Hong et al,* Inorg Chem., vol. 26, p. 3638, 1987.
77. *V.D. Aftandilian, H.C. Miller, G.W. Parshall, E.L. Muetterties,* Inorg Chem., vol. 4, p. 734, 1962.
78. *D.F. Gaines, A.N. Bridges, R.K. Hayashi,* Inorg. Chem., vol. 33, p. 1243, 1994.
79. *J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold,* Angew. Chem., vol. 103, p. 201, 1991; Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., vol. 30, p. 175, 1991.
80. *P. Paetzold, J. Müller, F. Meyer, P. Lomme,* Boron Chemistry at the Beginning of the XXI Conf. M. Rohos, p. 115, 2002.
81. *F. Meyer, J. Müller, P. Paetzold, R. Boese,* Angew. Chem., vol. 104, p. 1221, 1992; Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., vol. 31, p. 1227, 1992.
82. *P. Paetzold, P. Lomme, V. Englert,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 628, s. 632, 2002.
83. *W. Dirk, P. Paetzold, Z. Rodacki,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 627, s. 2615, 2001.
84. *W.R. Pretzer, R.W. Rudolph,* JACS, vol. 98, p. 1441, 1976.
85. *N.N. Greenwood, J.A. McGinnety,* Chem. Commun., vol. 14, p. 331, 1965.
86. *T. Schaper, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 53b, s. 819, 1998.
87. *T. Schaper, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 52b, s. 57, 1997.
88. *T. Schaper, W. Preetz,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 363, 1998.
89. *T. Schaper, W. Preetz,* Chem. Ber., vol. 130, p. 405, 1997.
90. *T. Schaper, C. Näther, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 54b, s. 345, 1999.
91. *J.-M. Don, C.-H. Hu, H.-J. Yao et al,* Acta Chim. Sin., vol. 61, p. 1006, 2003; Polyhedron, vol. 16, p. 2323, 1997.
92. *Q-L. Guo, J.-M. Don, L.-B. Wu et al,* Chin J. of Chemistry, vol. 24, p. 1741, 2006.
93. *D.K. Roy, B. Mondal, P, Shankhari et al,* Inorg. Chem., vol. 52, p. , 2013.
94. *S. Ghosh, M. Shang, Li Y. Fehlner,* Angew. Chem. Intern. Ed., vol. 40, p. 1125, 2001; J. Organomet. Chem., vol. 614-615, p. 92, 2009.
95. *S. Ghosh, B.C. Noll, T.P. Fehlner,* Angew. Chem. Intern. Ed., vol. 44, p. 2916, 2005.
96. *J. Bonld, J.D. Kennedy,* Chem. Commun, p. 2447, 2008.
97. *Y. Nie, J.-L. Miao, Ch.-H. Hu et al,* Polyhedron, vol. 31, p. 607, 2012.
98. *J. Don, L. Wu, Q Guo et al,* Appl. Organometal. Chem. vol. 19, p. 1168, 2005.
99. *T. Paxson, M.F. Hawthorne,* Inorg Chem., vol. 14, p. 1604, 1975.
100. *J. Bould, C.A. Kilner, J.D. Kennedy,* Dalton Trans., p. 1574, 2005.
101. *J. Bould, T. Baše, M.G.S. Londesborough et al,* Inorg Chem., vol. 50, p. 7511, 2011.

102. *Y.M. Cheek, J.D. Kennedy, M. Thornton-Pett,* Inorg Chim. Acta, vol. 99, p. 143, 1985.
103. *X. Lei, M. Shang, T.P. Fehlner,* JACS, vol. 121, p. 1275, 1999.
104. *X. Lei, M. Shang, T.P. Fehlner,* Organomeallies., vol. 19, p. 118, 2000.
105. *T.P. Fehlner, J. Chem.* Soc. Dalton Trans., p. 1525, 1998.
106. *B.L. Guennic, H. Jiao, S. Kahlal et al.,* JACS, vol. 126, p. 3203, 2004.
107. *S. Ghosh, X. Lei, M. Shang, T.P. Fehlner,* Inorg Chem., vol. 39, p. 5373, 2000.
108. *A.S. Weller, M. Shang, T.P. Fehlner,* Organomeallies., vol. 18, p. 853, 1999.
109. *X. Lei, M. Shang and T.P. Fehlner,* Organometallics, vol. 19, p. 22, 4429, 2000.
110. *O. Volkov, P.Paetzold, C. Hu, V. Kölle,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 627, s. 1029, 2001.
111. *Y. Nie, C.-H. Hu, X. Lie et al,* Acta Crystallogr, vol. C57, p. 897, 2001.
112. *T. Gädt, L. Wesermann,* Z. Anorg. Allgem. Chem., bd. 633, s. 693, 2007; Organometallics, vol. 26, p. 2474, 2007; Chem. Eur. J, p. 3025, 2001; vol. 15, p. 10613, 2009.
113. *S.A. Jasper, J.C. Hufmann, L.J. Todd,* Inorg Chem., vol. 37, p. 6060, 1998.
114. *L. Wu, J.-M. Don, Q.-L. Guo et al,* Acta Crystallogr, vol. E61, p. 2585, 2005; J. Coord. Chem., vol. 59, p. 1603, 2006.
115. *J. Ho, K.J. Deck, Y. Nishihara et al,* JACS, vol. 117, p. 10292, 1995.
116. *W. Preetz and G. Peters,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 1831, 1999.
117. *V. Lagun, S.B. Katser, A.M. Orlova at all,* Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 18, p. 312, 1992.
118. *J.T. Gill, S.J. Lippard,* Inorg. Chem., vol. 14, p. 751, 1975.
119. *R.B. King,* Chem. Rev., vol. 101, p. 1119, 2001; Inorg. Chem., vol. 38, p. 5151, 1999; *J. Math.* Chem. vol. 4, p. 69, 1990; *R.B. King, A.J.W. Duijvestijn,* Inorg. Chim. Acta, vol. 178, p. 55, 1990.
120. *S.L. Lippard, K.M. Melmed,* Inorg. Chem., vol. 6, p. 2223, 1967; Inorg. Chem., vol. 8, p. 2755, 1969.
121. *D.St. Clair, A. Zalkin, D.H. Templton,* J. Am. Chem. Soc., vol. 92, p. 1173, 1970.
122. *M.R. Churchil, K. Gold,* J. Am. Chem. Soc., vol. 92, p. 1180, 1970.
123. *R.M. Wing,* J. Am. Chem. Soc., vol. 92, p. 1187, 1970.
124. *К.А. Солнцев, Л.А. Бутман, И.Ю. Кузнецов и др.,* Коорд. химия, т. 10, с. 1132, 1984.
125. *M.F. O'Neill, K. Wade,* Inorg. Chem., vol. 21, p. 461, 1982.
126. *R. Weiss, J.R. Bowser and R.N. Grimes,* Inorg. Chem., vol. 17, p. 1522, 1978.
127. *J.R. Pipal and R.N. Grimes,* Inorg. Chem., vol. 16, p. 3255, 1977; vol. 18, p. 252, 1979.
128. *R.N. Grimes,* Carboranes, 3rd. Ed. Academic Press, N.Y., 2016, p. 1058.
129. *T.L. Venable, E Sinn and R.N. Grimes,* Inorg. Chem., vol. 21, p. 904, 1982.
130. *L.W. Hall, G.J. Zimmerman and L.J. Sneddon,* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 45, 1977.
131. *D.M. Cox, D.M.P. Mingos and R. Hoffmann,* J. Chem. Soc. Dalton Trans, p. 1788, 1981.
132. *K. Geetharani, K. Shub. Bose, S. Sahoo and S. Ghosh,* Angew. Chem. Intern. Ed., vol. 50, p. 3908, 2011.
133. *R. Llusar, S. Uriel,* Eur. J. Inorg. Chem., p. 1271, 2003.
134. *H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann et al,* Z. Anorg. Allgem. Chem., bd. 625, s. 1059, 1999.
135. *V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 4011, 1998.
136. *С.В. Вонсовский.* Магнетизм, М., 1971.

137. *R.N. Grimes,* Metal Interaction with Boron Clusters, Plenum Press, N.Y., 1982.
138. *R. Hoffmann,* Angew. Chem. Intern. Ed., vol. 21, p. 711, 1982.
139. *D.M.P. Mingos,* Nature Phis. Sci. vol. 236, p. 99, 1972; Adv. Organometal. Chem., vol.5, p. 1, 1977.
140. *R.W. Rudolph,* Accounts. Chem. Res., vol. 9, p. 446, 1976.
141. *H.A. Jahn and E. Teller,* Proc. R. Sec. London A. 220, 1937.
142. *И.Б. Берсукер.* Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современном мире. Введение в теорию. 3-е изд. Наука. 1987.
143. *R.T. Baker,* Inorg. Chem. vol. 25, p. 109, 1986.
144. *R.L. Johnston, D.M.P. Mingos,* Inorg. Chem., vol. 25, p. 3321, 1986; J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 647, 1987.; Polyhedron, vol. 5, p. 2059, 1986.
145. *А.Н. Колмогоров.* Математика в её историческом развитии. М. Наука, 1991.
146. *Л.И. Верховский.* Платоновы тела и элементарные частицы. Химия и жизнь, № 6, 2006.
147. *М. Венниджер.* Модели многогранников. М. Мир. 1974.
148. *И.Б. Сиваев, Ж. неорган.* химии, т. 64, с. 789, 2019.
149. *M.L. McKee,* Fluxional Processes in Boranes and Carboranes in The Encyclopedia of Computational Chemistry Ed P.v.R. Schleyer, Wiley, N.Y., p. 1002, 1998.

5.5 Реакции протонирования анионов $B_nH_n^{2-}$

Одной из интересных и важных особенностей химических свойств полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ является способность присоединять протон H^+ с образованием нового класса полиэдрических анионов $B_nH_{n+1}^-$, сохраняющих исходный борный остов [1-3]. Так как их образование происходит за счёт появления новых многоцентровых связей без изменения числа остовных электронов, то подобные структуры принято называть «сверхэлектронодефицитными»:

$B_nH_n^{2-} + H^+ = B_nH_{n+1}^-$

На первый взгляд это представлялось маловероятным, ибо исходные структуры $B_nH_n^{2-}$ сами являются электронодефицитными системами и не должны выступать в роли доноров электронной плотности при образовании связей с протоном. Важность этой реакции заключается ещё и в том, что протонирование $B_nH_n^{2-}$ позволяет объяснить особенности поведения полиэдрических структур в кислых средах, в частности, более высокая скорость дейтерирования анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ в подкисленных растворах по сравнению с $B_{12}H_{12}^{2-}$ [4-6]. В работе [5] при изучении реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ с бензоилирующими агентами в кислых средах было высказано предположение об образовании интермедиата $B_{10}H_{11}^-$. Авторы исследований [5, 7-9] полагали, что реакции замещения в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$ иногда протекают через стадию образования $B_{10}H_{11}^-$. Высокие координационные числа атомов бора в структурах $B_nH_n^{2-}$ (5, 6 и 7) связаны с многоцентровым характером химических связей, делокализацией электронной плотности в борном остове, причём именно эти связанные между собой два фактора объясняют донорную способность этих электронодефицитных структур. Более детальное рассмотрение этого процесса, видимо, следует начать с оценки степени электронодефицитности в каждом полиэдре $B_nH_n^{2-}$. Любые формальные описания наборов многоцентровых связей плохо согласуются с высокой симметрией полиэдров. Поэтому единственным реальным критерием связей в таких соединениях могут служить рёбра полиэдров, физический смысл которых – реальные контакты атомов между собой. Если исходить из оценки реально существующих связей – контактов, тогда степень электронодефицитности или средний порядок связи для них – это отношение числа электронов к числу рёбер. В работе [10] описывается более точный подсчёт порядка связи, но думается, что в пределах одного полиэдрического остова, где электроны полностью делокализованы, а сами борные остовы представляют своеобразные пульсирующие системы, подсчёт порядка каждой связи смысла не имеет, но имеет физический смысл средний порядок связи. Как известно из совокупности свойств, анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ в отличие от других полиэдрических анионов серии $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12) не проявляет заметной склонности к протонированию, не образует аддуктов и реально не координируется с переходными металлами. Вся совокупность химических свойств, характерных для этого аниона, указывает на существенное его отличие от остальных полиэдрических анионов этой серии, заключающееся в его как бы «насыщенности» по отношению к реагентам, к ко-

торым чувствительны остальные полиэдрические гидроборатные анионы. Другими словами, будучи самыми электроотрицательными в ряду $B_nH_n^{2-}$, анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ одновременно является самым «насыщенным», то есть практически неспособным выступать в качестве донора электронов, а это означает, что разница в электронной ненасыщенности связей может служить критерием способности полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ выступать в роли лигандов в координационных соединениях. В таблице 1 представлены приведённые на этой основе расчёты донорной способности анионов $B_nH_n^{2-}$, ряда их протонированных форм $B_nH_{n+1}^{-}$ и нейтральных молекул.

Таблица 5.5.1. Донорная способность полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ [1, 2]

Анион	Число ребер (связей B-B) 3n-6	Число электронных пар n+1	Степень электронодефицитности $\frac{1,3(n-2)}{n+1}$	Порядок связи	Избыток электронных пар на одной связи $\frac{3,6-0,3n}{3n-6}$	Избыток электронных пар на анионе 3,6-0,3n
$B_6H_6^{2-}$	12	7	0,583	0,743	0,15	1,8
$B_7H_7^{2-}$	15	8	0,583	0,812	0,1	1,5
$B_8H_8^{2-}$	18	9	0,5	0,866	0,067	1,2
$B_9H_9^{2-}$	21	10	0,475	0,909	0,043	0,903
$B_{10}H_{10}^{2-}$	24	11	0,458	0,945	0,025	0,6
$B_{11}H_{11}^{2-}$	27	12	0,444	0,975	0,011	0,33
$B_{12}H_{12}^{2-}$	30	13	0,433	1,000	0	0
$B_6H_7^{-}$	15	7	0,467	0,927	0,034	0,51
B_6H_8 (шап.)	18	7	0,389	>1	-0,044	-0,794
$B_{10}H_{11}^{-}$ (верш.)	25	11	0,44	0,984	0,007	0,175
$B_{10}H_{11}^{-}$ (мост.)	25	11	0,44	0,984	0,007	0,175
$B_{10}H_{11}^{-}$ (шап.)	26	11	0,423	>1	-0.01	-0,26
$B_{10}H_{11}^{-}$ (кв.гр.)	27	11	0,407	>1	-0,026	-0,702
$B_{10}H_{11}^{-}$ (шап.б/ разр B-B)	27	11	0,407	>1	-0,026	-0,702

Порядок связи определяется как отношение числа каркасных электронных пар (n+1) к числу рёбер полиэдрического остова (3n-6). Степень электронодефицитности по отношению к «насыщенной» системе $B_{12}H_{12}^{2-}$, электронодефицитность которой была принята за 1,0, находилась из соотношения

$0,433\cdot(3n-6)/(n+1)=1,3(n-2)/(n+1)$.

Избыток электронных пар на одной каркасной связи B-B при условии, что этот избыток связи в $B_{12}H_{12}^{2-}$ равен 0, определяется как разность между порядком связи и 0,433, то есть $(n+1)/(3n-6)-0,433=(3,6-0,3n)/(3n-6)$. Отсюда избыток электронных пар на анионе (при условии, что для $B_{12}H_{12}^{2-}=0$) равен разности между числом электронных пар и произведением числа рёбер на 0,433, то есть 3,6-0,3n. Из таблицы 5.5.1 видно, что, например, анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ способен выступать в качестве донора электронов, а его способность выступать в качестве лиганда можно оценить как 0,6. Анион $B_6H_6^{2-}$ способен уже выступать в качестве почти бидентатного лиганда, поскольку его способность оценивается возможностью донирования 1,8 электронной пары. Таким образом, на этой основе можно

оценить возможность существования и конфигурацию образующихся протонированных форм $B_nH_{n+1}^-$. По этой оценке $B_6H_7^-$ – самая стабильная протонированная форма, способная ещё донировать 0,51 электронных пары, для $B_{10}H_{11}^-$ наиболее стабильной выглядит система с мостиковым расположением протона над разорванной гранью B-B основания тетрагональной пирамиды и т. д.

Процесс протонирования этих двух стабильных анионов можно рассматривать с позиций комплексообразования. Для иллюстрации ниже приводятся реакции протонирования и комплексообразования анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$:

$B_6H_6^{2-} + H^+ \leftrightarrow B_6H_7^-$

$B_6H_6^{2-} + PbBipy^{2+} \leftrightarrow [Pb(Bipy)B_6H_6]$

$B_{10}H_{10}^{2-} + H^+ \leftrightarrow B_{10}H_{11}^-$

$B_{10}H_{10}^{2-} + PbBipy^{2+} \leftrightarrow [Pb(Bipy)B_{10}H_{10}]$

$B_{10}H_{10}^{2-} + Cu^{2+} \leftrightarrow [CuB_{10}H_{10}]^-$

В этих реакциях протон H^+ выступает в роли центрального атома, а анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ в роли лигандов.

Что касается аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, то, будучи в этом ряду самым электронодефицитным уже практически совсем неспособным к присоединению протона он реагирует при активном действии протона трансформацией обычных 2c2e B-H связей в *экзо*-полиэдрические многоцентровки B-H-B связи, связывая анионы в цепи.

5.5.1 Теоретические исследования процессов протонирования $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12)

В работах [1-3, 12-36, 27-37, 52, 82-88] выполнены систематические квантовохимические расчёты всей серии анионов $B_nH_{n+1}^-$ (n=6-12), отвечающи х различным способам присоединения дополнительного протона к анионам $B_nH_n^{2-}$ и его миграции вокруг борных каркасов с целью оптимизации геометрических параметров различных альтернативных структур протонированных анионов $B_nH_{n+1}^-$, определения величин потенциальных барьеров миграции протона, характера и механизмов внутримолекулярных нежестких перегруппировок, характера геометрической деформации и поляризации распределения электронной плотности в анионах $B_nH_n^{2-}$ при протонировании. В таблице 5.5.2 приведены межъядерные расстояния B-B в анионах $B_nH_n^{2-}$, рассчитанные методами МПДП [35] и PRDDO [36] в сравнении с экспериментальными данными [2, 34, 36]. Как видно, расстояния R(B-B), полученные полуэмпирическим методом МПДП, отличаются от экспериментальных значений обычно не более чем на 0,06 Å.

Таблица 5.5.2. Геометрические параметры анионов $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12)

Анион, симметрия	Связи	Межъядерные расстояния* R(B_i-B_j), Å		
		МПДП	RDDO	Эксперимент
$B_6H_6^{2-}$, O_h	1-2	1,73	1,70	1,72
$B_7H_7^{2-}$, D_{2d}	1-2	1,65	1,59	1,60
	1-6	1,84	1,76	1,78
$B_8H_8^{2-}$, D_{2d}	1-2	1,67	1,55	1,56
	1-3	1,85	1,72	1,76
	1-8	1,63	1,68	1,72
	3-8	2,01	1,84	1,93
$B_9H_9^{2-}$, D_{3h}	1-7	1,72	1,66	1,71
	1-4	1,89	1,78	1,81
	1-2	1,96	1,92	1,93
$B_9H_9^{2-}$, C_{3v}	1-7	1-65	-	1,68
	4-7	1,82	-	1,80
	1-4	1,88	-	1,93
	4-5	1,79	-	1,73
$B_{10}H_{10}^{2-}$, D_{4d}	1-2	1,72	1,63	1,73
	2-3	1,90	1,79	1,86
	2-6	1,82	1,74	1,81
$B_{11}H_{11}^{2-}$, C_{2v}	5-6	1,74	1,59	1,77
	1-5	2,06	2,21	2,10
	1-6	1,66	1,69	2,15
	6-7	1,82	1,81	-
	1-2	1,85	1,68	1,65
	1-7	1,86	1,74	1,96
	7-10	1,78	1,74	1,81
	10-11	1,91	1,74	1,75
$B_{12}H_{12}^{2-}$, I_h	1-2	1,82	1,74	1,77

*Расстояния R(B_i-B_j) между атомами B_i и B_j указаны с соответствии с рис.
Экспериментальные данные по $B_{11}H_{11}^{2-}$ приведены из [88-90].

В работах [2, 34-36] проведено сравнение данных метода МПДП с неэмпирическими расчётами с достаточно полными базисами 3-21Г*, 4-311, 6-31Г8 и ДЭХД для $B_6H_6^{2-}$, $B_6H_7^-$, $Li_2B_6H_6$, и др. и у всех значения МПДП и *ab initio* сохраняются примерно на одном уровне: расхождения обычно лежат в пределах 0,05-0,07 Å для длин связей, 5-10^0 для валентных углов и несколько ккал для относительных энергий альтернативных конфигураций. На рис. 5.5.1 ранее приведены оптимизированные структуры анионов $B_nH_n^{2-}$, наиболее выгодные альтернативные структуры анионов $B_nH_{n+1}^-$ и в таблице 5.5.3 расстояния R(B*-H^+) в основных конфигурациях анионов $B_nH_{n+1}^-$.

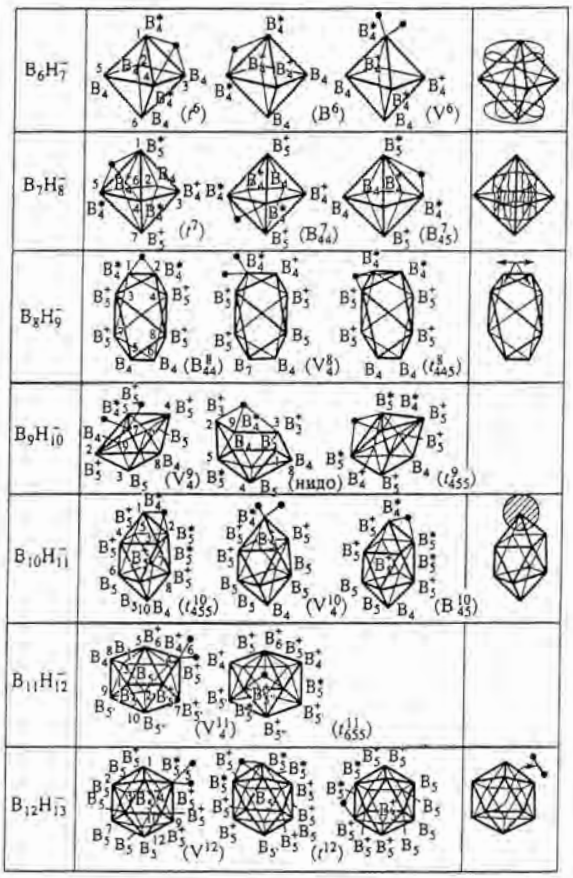


Рис. 5.5.1. Основные конфигурации протонированных форм $B_nH_{n+1}^-$ и пути миграции дополнительного протона.

Таблица 5.5.3. Расстояния R(B*-H$^+$) в основных конфигурациях анионов $B_nH_{n+1}^-$ в Å [2].

B*-H$^+$	$B_6H_7^-$ (t)	$B_7H_8^-$ (t)	$B_8H_9^-$ (t)	$B_9H_{10}^-$			$B_{10}H_{11}^-$ (t)	$B_{12}H_{12}^{2-}$	
				(v)	(t)	(n)		(t)	(v)
B_4*-H$^+$ B_5*-H$^+$	1,41	1,43 1,61	1,36	1,18	1,28 1,67	1,36 (1,58)	1,30 1,63	1,48	1,47

B*-атом бора, непосредственно связанный с дополнительным протоном H$^+$. Индекс у атома бора означает координационное число.

В таблице 5.5.4 приведены эффективные заряды на атомах бора в анионах $B_nH_n^{2-}$, а в таблице – эффективные заряды на атомах бора в основных конфигурациях $B_nH_{n+1}^-$; в таблице 5.5.5 деформации рёбер B-B в анионах $B_nH_{n+1}^-$ по сравнению с исходными анионами $B_nH_n^{2-}$; в таблице – оценки сродства к протону анионов $B_nH_n^{2-}$.

Таблица 5.5.4.. Эффективные заряды (в долях электрона) на атомах бора в *клозо*-гидроборатах (данные анализа заселенностей по Малликену в приближении МПДП) [2].

B_n	$B_6H_6^{2-}$	$B_7H_7^{2-}$	$B_8H_8^{2-}$	$B_9H_9^{2-}$		$B_{10}H_{10}^{2-}$	$B_{11}H_{11}^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$
				клозо	*нидо*			
B_4	-0,34	-0,28	-0,29	-0,33	-0,38	-0,38	-0,33	
B_5		0,08	-0,06	-0,09	-0,07	-0,11	-0,12	-0,14
B_6							+0,15	
B_3					-0,04			

Таблица 5.5.5. Эффективные заряды (в долях электрона) на атомах бора в основных конфигурациях анионов $B_nH_{n+1}^-$ (МПДП расчёты) [2].

Атом	$B_6H_7^-$ (t)	$B_7H_8^-$ (t)	$B_8H_9^-$ (t)	$B_9H_{10}^-$			$B_{10}H_{11}^-$ (t)	$B_{12}H_{13}^-$	
				(v)	(t)	(n)		(t)	(v)
B_4*	-0,38	-0,21	-0,17	-0,13	-0,18	-0,29	-0,40		
B_4^+	-0,24	-0,28			-0,26				
B_4		-0,11	-0,18	-0,19	-0,24	-0,36	-0,25		
B_5*		-0,03			-0,04		-0,05	-0,15	-0,12
B_5^+		+0,01	-0,19	-0,08	-0,10	-0,05	-0,08	-0,17	-0,14
			0,0		-0,04		-0,13		
B_5				-0,08		-0,01		-0,10	-0,11
B_3						+0,02			
						+0,05			
H^+	+0,19	+0,11	+0,11	+0,01	+0,03	+0,12	+0,19	+0,27	+0,17

5.5.2 Геометрическая структура основных конфигураций $B_nH_{n+1}^-$

Расположение дополнительного протона в анионах $B_nH_{n+1}^-$ во многом определяется характером распределения электронной плотности в исходных анионах $B_nH_n^{2-}$. Так, по данным анализа заселённостей у атома бора, имеющих четырех соседей в борном остове, имеется более значительный отрицательный заряд, чем у пятикоординированных атомов бора с пятью соседними каркасными атомами, их атака протоном будет предпочтительна [12]. Как уже отмечалось, согласно расчётным [15, 16, 36] и экспериментальным [40] данным у аниона $B_6H_7^-$ наиболее выгодна шапочная структура I(t) (рис. 5.5.2), в которой дополнительный протон H^+ координирован к середине грани октаэдра $B_6H_6^{2-}$ и связан 4c2e связью с тремя атомами бора B_4 (координационное число бора 4).

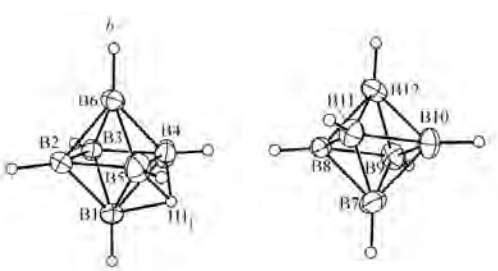


Рис. 5.5.2. Строение аниона $B_6H_7^-$.

В структурах $Li_2B_6H_6$ и LiB_6H_7 с симметрией D_{3d} и C_{3V}, соответственно, катионы лития расположены над центрами противоположных к H^+ граней октаэдра.

Шапочное расположение дополнительного протона H^+ найдено и в анионе $B_7H_8^-$ [2, 12, 18, 29] (рис. 5.5.3).

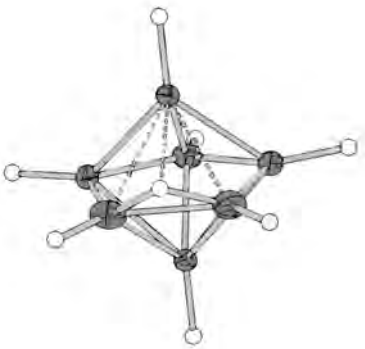


Рис. 5.5.3. Строение аниона $[B_7H_8]^-$ в $[N(n\text{-}Bu_4)][B_7H_8]$.

Согласно этим расчётам, у аниона $B_7H_8^-$ наиболее выгодная структура II(t) (рис. 5.5.4), в которой протон H^+ координирован к грани деформированной бипирамиды (несколько ближе к её основанию) и связан одинаковыми связями с атомами B_4 (у сонования бипирамиды) и несколько слабее с атомом бора B_5 (вершинный атом бора с к.ч.=5).

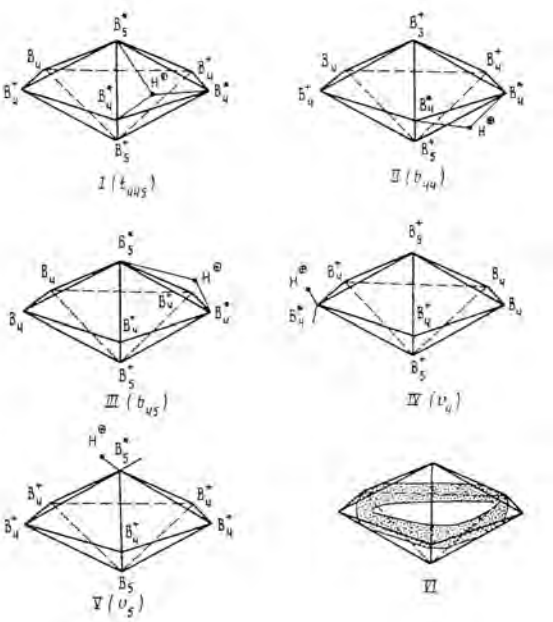


Рис. 5.5.4. Геометрические конфигурации аниона $B_7H_8^-$ (I – V) и предпочтительная область миграции протона в нем (VI).

По расчётам [12, 18] в анионе $B_8H_9^-$ дополнительный протон H^+ координируется предпочтительно над серединой ребра B_4-B_5 в полюсной области (рис. 5.5.1) с образованием 3c2e мостиковой связи B-H-B и при повышении температуры мигрируем вдоль рёбер по всему многограннику (рис. 5.5.5).

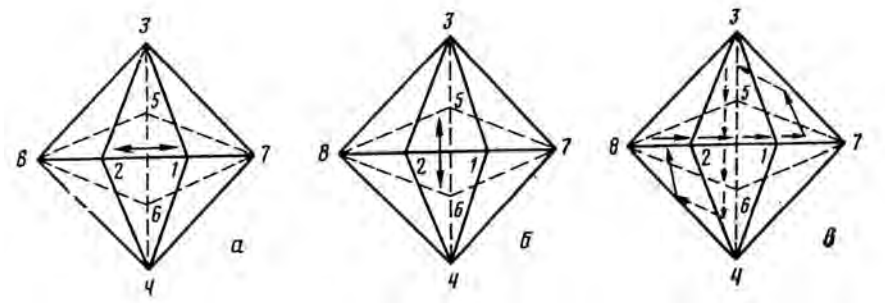


Рис. 5.5.5. Миграция дополнительного протона в анионе $B_8H_9^-$

Более сложная картина наблюдается для аниона $B_9H_{10}^-$. Расчёты [19] предсказали возможность существования *нидо*-структуры C_{3V} аниона $B_9H_9^{2-}$ в виде изомера, который лежит лишь на несколько ккал выше основной структуры. Для протонированной формы $B_9H_{10}^-$ расчёты [19] также предсказывает возможность существования нескольких изомеров, не слишком отличающихся по энергии (рис. 5.5.6): структура IV(v) с BH_2-группой при одном из B_4; примерно на 9 ккал выше её лежит *нидо*-структура IV(n), в которой протон H^+ расположен над открытой частью борного каркаса; ещё на 8 ккал выше имеется изомер со структурой IV(t) с тридентантной координацией H^+ (рис. 5.5.1 и 5.5.6).

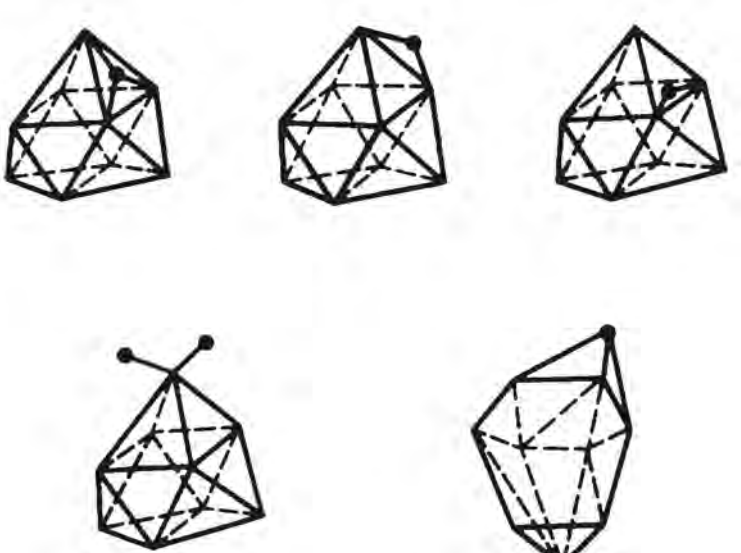


Рис. 5.5.6. Геометрия возможных конфигураций $[B_9H_{10}]^-$

Интересно, что спектры ^{11}B ЯМР свидетельствуют в пользу последней структуры, хотя она по расчётам не является основной (рис. 5.5.7).

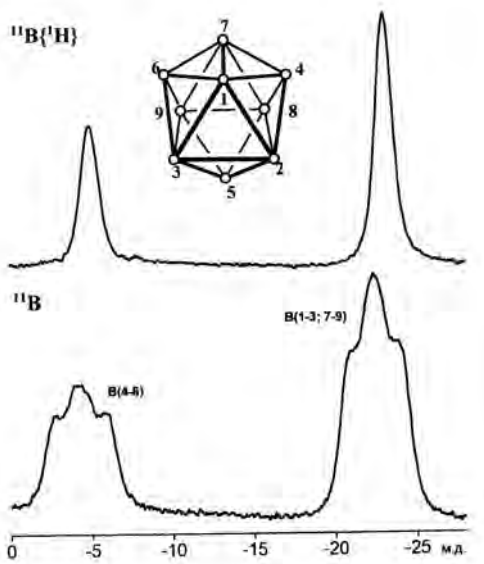


Рис. 5.5.7. Типичный вид ЯМР спектров растворов соединений Cat[B_9H_{10}] (Cat = Ph_4P^+, Ph_4As^+, Ph_3MeP^+, Ph_3EtP^+, Bu_4N^+) в дихлорметане.

Вопрос о наиболее выгодной конфигурации аниона $B_9H_{10}^-$ сложнее, чем для других членов ряда $B_nH_{n+1}^-$, из-за присутствия нескольких близко лежащих изомеров и нуждается в дальнейших теоретических и экспериментальных исследованиях. Согласно теоретическим и экспериментальным данным РСА (рис. 5.5.8) и ЯМР-спектров (рис. 5.5.9) в анионе $B_{10}H_{11}^-$ [2, 22, 38], дополнительный протон H^+ в $B_{10}H_{11}^-$ расположен вблизи атома B_4 в полюсной области и взаимодействует с этим и одним или двумя атомами B_5.

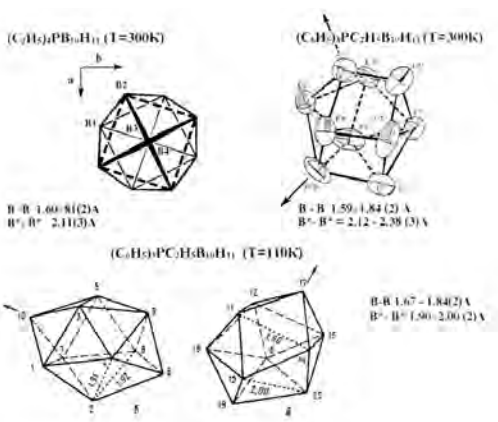


Рис. 5.5.8. Строение полиэдров $B_{10}H_{11}^-$ в кристаллических структурах.

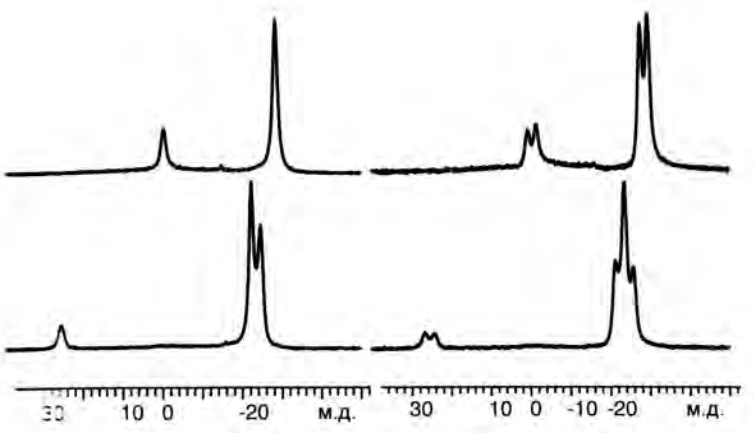


Рис. 5.5.9. Типичный вид спектров ЯМР ^{11}B-{^{1}H} (слева) и ^{11}B растворов солей анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (верхние спектры) и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ в CD_2Cl_2.

Миграция H^+ на экваториальную грань борного полиэдра приводит к перегруппировке борного остова (рис. 5.5.10).

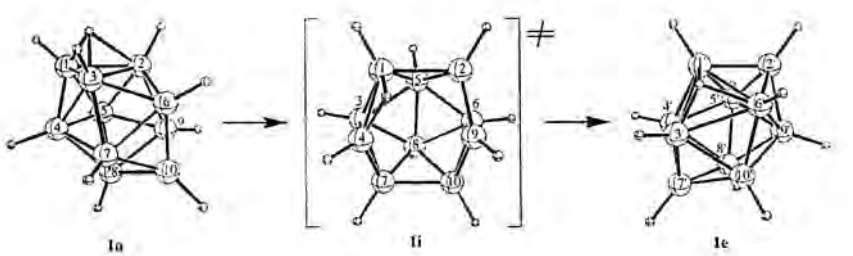


Рис. 5.5.10. Перегруппировка борного остова при переносе дополнительного протона в анионе $[B_{10}H_{11}]^{-}$ на экваториальную грань полиэдра.

Расчёты [2, 22] позволяют установить, что H^+ координирован тридентантно к грани B_4-B_5-B_5 у полюса полиэдра ближе к атому B_4 (структура V(t), (рис. 5.5.1). Данные по $B_{11}H_{12}^-$ не позволяют окончательно судить о структуре $B_{11}H_{12}^-$ из-за чрезвычайной склонности 11-вершинного полиэдра к перегруппировкам и изомеризации и его нестабильности в растворах [88].

Расчёты [23] протонированного аниона $B_{12}H_{13}^-$ показывают наличие двух, близких (в пределах 1 ккал) по энергии конфигураций $B_{12}H_{13}^-$ с протоном H^+, расположенным над центром грани икосаэдра (структура VIII(t) и структура VII(v), отвечающая слабому комплексу с молекулярным водородом $B_{12}H_{11}^-\cdot H_2$ (рис. 5.5.1).

Детальное *ab initio* изучение процесса протонирования аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ представлено также в [11]. Показано, что первой стадией процесса является

образование аниона $B_{12}H_{13}^-$, в котором дополнительный протон локализован над центром грани и многие параметры близки к данным [23]. Миграция дополнительного протона $H^{(+)}$ протекает далее при очень низких температурах. В таблице 5.5.6 приведены вычисленные геометрические и энергетические параметры анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{12}H_{13}^-$ и комплекса с молекулярным водородом [23].

Таблица 5.5.6. Геометрические и энергетические параметры анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{12}H_{13}^-$ и $B_{12}H_{11}^- + H_2$

Энергия, расстояния	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{12}H_{13}^-$				$B_{12}H_{11}^- + H_2$
		(t)	(b)	(v)	барьер(b^1)	
$E_{полн.}$ ОСТ-3Г ат.ед.	-299,4816	-300,0953	-300,0911	-300,0671	-300,0691	-300,1079
$E_{отн.}$МПДП		3,7	6,4	0	9,6	3,0
ккал ОСТ-3Г		1,1	3,7	0	17,6	-6,8
R, Å B^x-B^x		1,89	1,90		1,87	
B^+-B^+		1,85	1,86	1,76	1,85;1,84	1,74
B^+-B^+		1,81	1,82	1,84	1,83	1,87
B^+- B		1,81	1,81	1,83	1,82	1,82
B - B	1,82	1,81	1,81	1,81	1,81	1,82
B^*-$B^{(+)}$		1,48	1,38	1,47	1,25;1,79	-

(t) – тридентатная конфигурация,
(b) – бидентатная конфигурация,
(v) – конфигурация с – BH_2 группой.

Оптимизация геометрии конфигураций на МПДП-уровне показывает, что все три конфигурации близки по энергии: наиболее выгодна из них (v), а (t) и (b) лежат выше её лишь на ~4 и 6 ккал. Расчёт в приближении ССП/ОСТ-3Г не меняет последовательности конфигураций по энергии, по разнице в энергиях между (v) и (t) практически исчезла (~1ккал). Особенностью конфигурации (v) является её необычная структура, которая ближе к комплексу $B_{12}H_{11}^-\cdot H_2$, чем к $B_{11}H_{11}BH_2^-$ с двумя связями B-H при одном атоме бора (рис. 5.5.11).

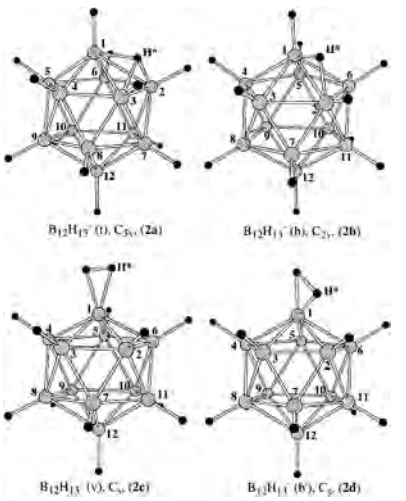


Рис. 5.5.11. Оптимизированные методом B3LYP/6-311+G^{++} геометрии $B_{12}H_{13}^-$.

Об этом свидетельствует и большое расстояние $R_{B^*\text{-}H^{(*)}}$=1,47 Å, а $R_{H^{(+)}\text{-}H}$=0,70 Å близко к расстоянию в изолированной молекуле H_2. Связь атома B^* с соседними атомами B^+ не ослабляется, как это имело место с (v)-конфигурацией у других анионов серии $B_nH_{n+1}^-$, а усиливается. Расстояние $R_{B^*\text{-}B^+}$ укорачивается на 0,04 Å по сравнению с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$. Из этого следует, что если анион $B_{12}H_{13}^-$ (v) существует, то он должен быть очень малоустойчивым к распаду с выделением молекулярного водорода. Конфигурация (b) содержит дополнительный протон $H^{(+)}$ на ребро и является переходным состоянием на пути миграции $H^{(+)}$ с одной грани полиэдра на соседнюю. Этот барьер мал и составляет ~3 ккал, что существенно меньше, чем у $B_6H_7^-$. Поэтому характер миграции $H^{(+)}$ вокруг полиэдров $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ оказывается сходным, но анион $B_{12}H_{13}^-$ должен быть значительно более нежёстким. Конфигурация (b^1) сходна с (b), но только дополнительный протон $H^{(+)}$ лежит над ребром икосаэдра, но не над его серединой (как у (b)), а ближе к одной из вершин. На рис. 5.5.12 приведены оптимизированные геометрии $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{12}H_{13}^-$, $B_{12}H_{11}^-$ и $B_{24}H_{23}^-$ [85]. Под влиянием дополнительного протона анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ деформируется слабее, чем, например, $B_6H_6^{2-}$.

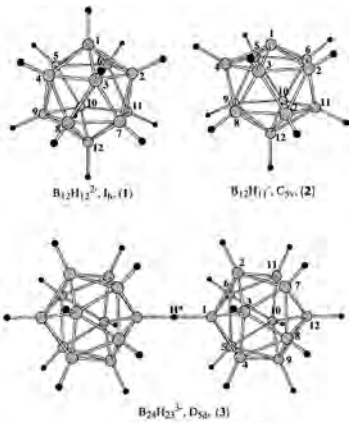


Рис. 5.5.12. Оптимизированные методом B3LYP/6-311+G^{++} геометрии $B_{12}H_{12}^{2-}$ (**1**), $B_{12}H_{11}^{1-}$ (**2**), $B_{24}H_{23}^{3-}$ (**3**).

Таким образом, в ряду конфигураций анионов $B_nH_{n+1}^-$ дополнительный протон может находиться в разных положениях: в тридентантном (шапочном при n = 6, 7, 10 и частично 12), образуя 4c2e связь с тремя атомами бора; в ионодентантном с образованием BH_2 группы с двумя связями B-H при одном атоме бора (n = 9), наконец, с образованием слабого комплекса $B_{12}H_{11}^-\cdot H_2$.

5.5.3 Структурная нежёсткость анионов $B_nH_{n+1}^-$

Структурной особенностью анионов $B_nH_{n+1}^-$ является их нежёсткость к миграции дополнительного протона H^+ вокруг борного каркаса. Характер этой структурной нежёсткости оказывается различным при различных n. Так, в [50] исследована температурная зависимость ^{11}ВЯМР спектров для аниона $B_6H_7^-$: при низких температурах (185 К) наблюдается 2 пика с соот-

ношением интенсивностей 1:1, соответствующих атомам B* (рис. 5.5.13), координированных к дополнительному протону и атомам бора, противолежащих ему.

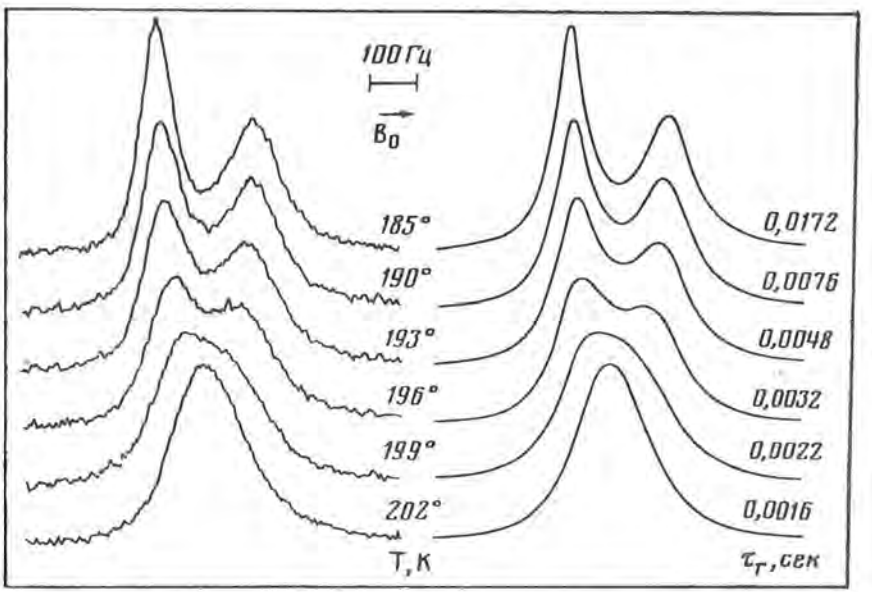


Рис. 5.5.13. Экспериментальные и моделированные спектры ^{11}B ЯМР $(Bu_4N)B_6H_7$.

При повышении температуры до 300 К оба пика сливаются в один, что говорит о миграции H^+ вокруг всего октаэдра (рис. 5.5.14). Предполагается, что путь миграции седьмого атома водорода проходит через положения над серединами ребер полиэдра и миграционный барьер оценён примерно в 10 ккал. Это совпадает с расчётными данными [16].

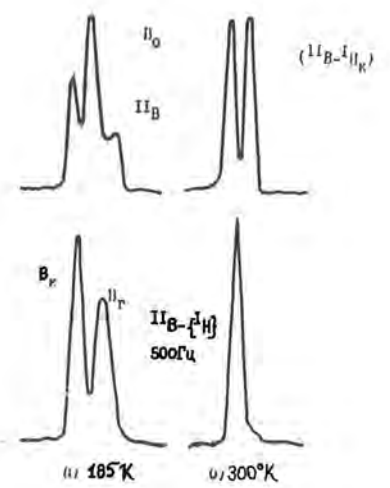


Рис. 5.5.14. ^{11}B ЯМР спектры $(Bu_4N)B_6H_7$

Таким образом, движение H^+ делает все атомы в октаэдре равноценными, что и приводит к слиянию пиков в ^{11}ВЯМР-спектре. Остальные миграционные пути H^+ энергетически менее выгодны. Согласно расчётам [12] по характеру миграционной нежёсткости анион $B_7H_8^-$ отличается от $B_6H_7^-$ (5.5.4). В нём дополнительный протон H^+ может двигаться с грани верхней половины борной бипирамиды на прилежащую к ней грань нижней половины через ребро в экваториальной плоскости с барьером ~ 6,5 ккал. Температура начала миграции H^+ в $B_7H_8^-$ несколько ниже, чем у $B_6H_7^-$ из-за небольшого уменьшения миграционного барьера.

Расчёты показывают, что анион $B_8H_9^-$ оказывается более жёстким, чем $B_6H_7^-$ и $B_7H_8^-$ (рис. 5.5.4) [12], что, вероятно, связано с тем, что в анионе $B_8H_8^{2-}$ ребро B_4-B_4 явно предпочтительно для электрофильной атаки и отдельно от других таких же участков энергетически, поскольку его окружают только атомы B_5. При повышении температуры для H^+ можно ожидать лишь колебательные движения большой амплитуды вдоль полюсного ребра полиэдра B_4-B_4 с переходом протона H^+ из мостикового бидентатного положения в монодентатное с образованием BH_2-группы, то у одного атома B_4, то у другого. Энергетический барьер этого процесса оценивается примерно в 14 ккал.

Температурная зависимость ^{11}ВЯМР-спектров аниона $B_9H_{10}^-$ [55] указывает, что протон H^+ локализован над одной из граней B_4-B_5-B_5 полиэдра B_9 (рис. 5.5.15). Расчёты [19] существенно дополняют эту картину.

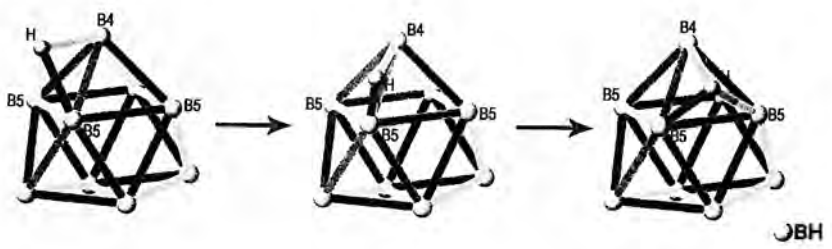


Рис. 5.5.15. Миграция дополнительного протона через ребро B4-B5 в анионе $[B_9H_{10}]^-$

Миграция протона H^+ с одной грани B_4-B_5-B_5 на соседнюю могла бы в принципе проходить через ребро B_5-B_5 (рис. 5.5.6) и привести к перестройке борного каркаса из *клозо*- в *нидо*-форму [2, 15], но на этом пути барьеры достаточно высоки ~30 ккал относительно основной монодентантной конфигурации IV(v) и около 15 ккал относительно возбуждённой тридентантной структуры IV(t).

Поэтому процесс раскрытие-закрытие борного каркаса B_9 при миграции дополнительного протока может протекать только при достаточно высоких температурах. Нужно при этом учитывать и другие факторы: природа катиона, окружающая среда, пути синтеза и т.д.

Экспериментальные исследования протонированного аниона $B_{10}H_{11}^-$ [6, 38-40] показали, что протон H^+ мигрирует вблизи одного из полюсов многогранника – атома B_4 с грани на грань полиэдра, прилегающих к атому B_4 (5.5.16).

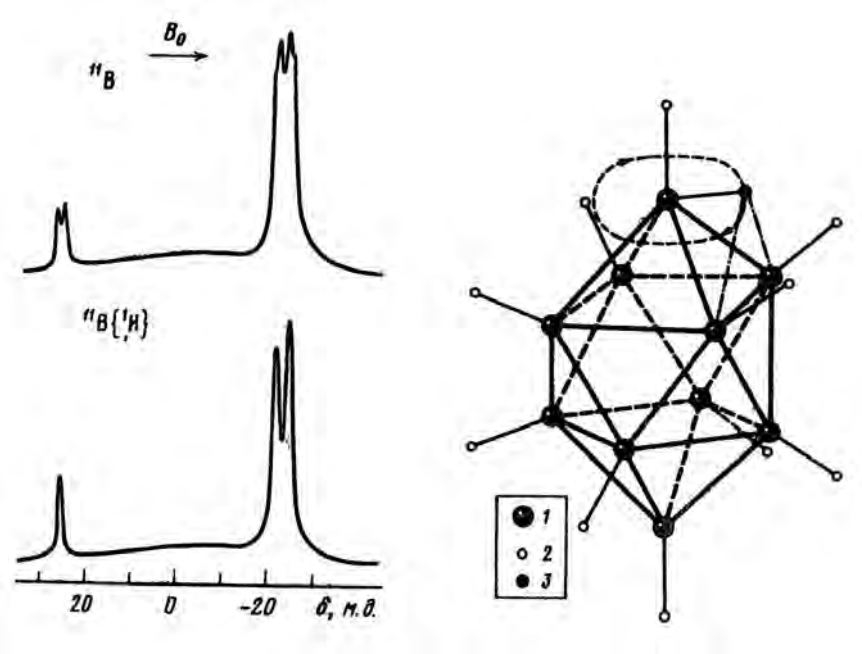


Рис. 5.5.16. ^{11}B ЯМР спектр раствора соли $Li[B_{10}H_{11}]$ (слева) и предполагаемая геометрия аниона $[B_{10}H_{11}]^-$: 1 – атомы бора; 2 – концевой атом водорода; 3 – одиннадцатый «волчковый» атом водорода.

Структурная нежёсткость аниона $B_{10}H_{11}^-$ не позволяет локализовать дополнительный протон H^+ в каком-то определённом положении даже при понижении температуры (рис. 5.5.17) [21]. Переходным состоянием по пути миграции H^+ с одной грани на другую в пределах полюсной пирамиды могут быть бидентатная b_{45}-конфигурация $V_{(b)}$ (рис. 5.5.1) с H^+ над ребром B_4-B_5 или V-конфигурация ($V_{(V)}$) с BH_2 группой у атома B_4. В первом случае величина энергетического барьера ~4 ккал, во втором – около 1 ккал. Таким образом, атом H^+ оказывается делокализованным в пространстве вокруг полюса многогранника. Альтернативный механизм – переход H^+ с одной полюсной области в другую через переходное состояние – бидентатную конфигурацию $B_{10}H_{11}^-$ с H^+ над наклонным ребром в экваториальной части борного каркаса возможен, но при существенно более высоких температурах, так как барьер составляет около 16 ккал, если, конечно, при таких температурах не начнётся деструкция аниона $B_{10}H_{11}^-$ (рис. 5.5.16).

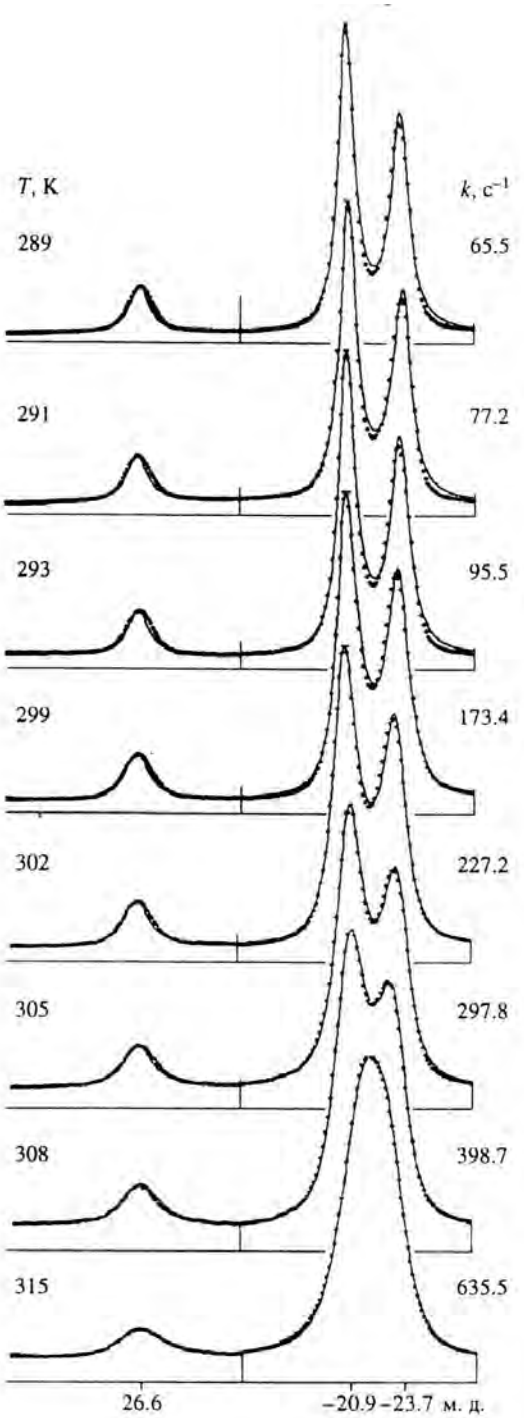


Рис. 5.5.17. ^{11}B-{^{1}H} ЯМР спектры аниона $[B_{10}H_{11}]^-$. Точки – эксперимент; сплошные линии – расчёт.

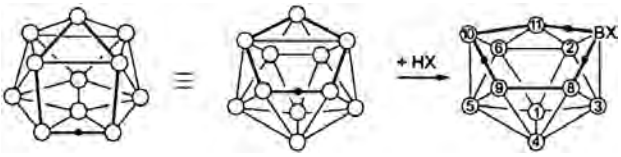


Рис. 5.5.18.

Остов аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ имеет симметрию C_{2v} (рис. 5.5.1). Особенностью аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ является наличие в нём одного шестикоординационного B_6^5; двух четырёхкоординационных B_4^6 и B_4^8 восьми пятикоординационных атомов бора B_5, причём последние делятся на три типа, отличающихся своим геометрическим расположением: (1, 2, 3, 4), B_5, (7, 9) и B_5, (10, 11) [86-88]. Наибольший отрицательный заряд скапливается на атомах B_4 и наименьший – на атоме B_6. Результаты полуэмпирических и неэмпирических расчётов в этом наиболее сложном случае отличаются друг от друга. Расчёты дают геометрию для 20-ти различных конфигураций аниона $B_{11}H_{12}^-$, соответствующих разным ориентациям дополнительного протона H^+. По данным МПДП-расчётов, предпочтительна конфигурация $I(t_{655})$ (рис. 5.5.1), в которой H^+ находится над гранью $B_5B_5B_6$ (1-2-5 или 3-4-5) и может мигрировать по минимальному энергетическому пути вдоль экваториальной области полиэдра через конфигурации $I(t_{655})$ (1-2-5) → VIII (b_{65}) (2-5) (3-5) → $II(t_{654})$ (3-4-5) → (2-5-6) → $XVI(v_4)$ (6) → $II(t_{654})$ (3-5-6) VIII (b_{65}) (3-5) → $I(t_{654})$ (3-4-5) → VIII (b_{65}) (4-5) → II $I(t_{654})$ (4-5-8) → $XVI(v_4)$ (8) → II (t_{654}) (1-5-8) → VIII (b_{65}) (1-5) → $I(t_{655})$ (1-2-5). Переходными состояниями на этом пути являются конфигурации VIII (b_{65}) с барьером около 4 ккал; возможен также переход H^+ в область над гранями B_5-B_5-B_5 (1-2-10 или 3-4-11) с барьером в 8 ккал. В рамках неэмпирического приближения ССП/ОСТ-3Г анион $B_{11}H_{12}^-$ должен быть миграционно жёстким, основной оказывается конфигурация v_4, а остальные лежат значительно выше на 50-60 ккал. Вопрос о структуре аниона B+H12- остаётся пока неясным и требует более точных расчётов и экспериментальных исследований (рис. 5.5.18).

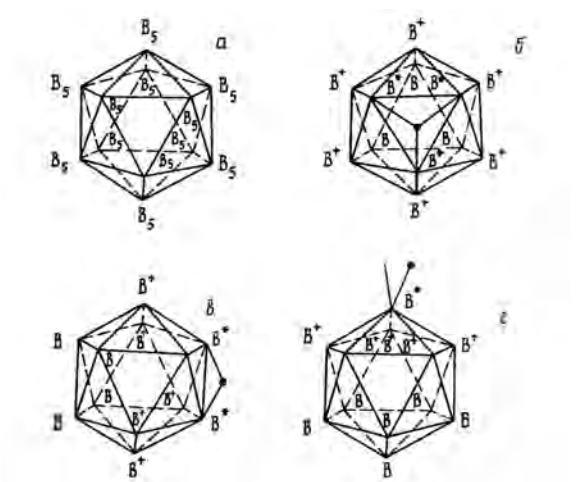


Рис. 5.5.19. Геометрические конфигурации анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ *(а)* и $B_{12}H_{13}^-$ *(б)* – тридентатная; *в* – бидентатная; *г* – монодентатная *(v)* с расположением двух атомов H вблизи одного атома B.

Согласно расчётам [2, 23, 24] для аниона $B_{12}H_{13}^-$ характерна миграция протона с грани на грань через ребро с барьером ~2,5 ккал. Переход из t-конфигурации в энергетически немного более выгодный слабый комплекс с молекулярным водородом $B_{12}H_{11}^-{\cdot}H_2$ требует преодоления энергетического барьера 12-16 ккал (рис. 5.5.19).

Этот комплекс может оказаться нестабильным к отрыву H_2, и миграция дополнительного протона H^+ может привести к распаду аниона $B_{12}H_{13}^-$ (рис. 5.5.1). Экспериментальные данные по ^{11}ВЯМР спектрам аниона $B_{12}H_{13}^-$ [57] соответствует расчётной конфигурации аниона $B_{12}H_{13}^-$ в форме слабого комплекса $B_{12}H_{11}^-\cdot H_2$ (рис. 5.5.1) [2, 84]. Таким образом, миграционная нежёсткость анионов $B_nH_{n+1}^-$ проявляется по-разному для различных n. При высокосимметричном строении борного каркаса (n=6, 12) протон мигрирует вокруг всего каркаса с грани на грань через рёбра между ними. В остальных случаях можно выделить предпочтительные области полиэдров, движение в которых для H^+ наиболее энергетически выгодно, например, экваториальная область у $B_7H_8^-$, полюсная – у $B_8H_9^-$ и $B_{10}H_{11}^-$ и т. д. Миграция H^+ в этих областях может иметь как круговой (n = 7, 10), так и маятниковый характер (n = 8). При повышении температуры, если дополнительный протон способен преодолеть барьеры, то возможен переход *клозо* → *нидо*-форма (например, с n = 9) или, вообще, к распаду аниона с выделением молекулярного водорода ($B_{12}H_{13}^-$). В ряду этой серии есть как жёсткие ($B_8H_9^-$, $B_9H_{10}^-$), где барьеры высоки, так и нежёсткие системы ($B_{10}H_{11}^-$, $B_{12}H_{13}^-$), где барьеры не превышают несколько ккал. Геометрическая структура и характер нежёсткости анионов $B_nH_{n+1}^-$ определяется в значительной степени строением исходных двухзарядных анионов $B_nH_n^{2-}$ [2]. В них, как указывалось ранее, имеются атомы бора двух типов: с координационным числом (по бору) 4, B_4 и с координационным числом 5, B_5 (исключение составляет $B_{11}H_{12}^-$ с координационным числом 6, B_6 и отчасти $B_9H_{10}^-$). Дополнительный протон в этих процессах всегда стремится в область расположения B_4 (обладающих наибольшей электронной плотностью) , способны х образовать более сильную химическую связь с H^+. Из таблицы 6 видно, что, как правило, расстояние $R(B_4\text{-}H^+)$ меньше расстояний $R(B_5\text{-}H^+)$ на 0,2-0,5 Å. Поэтому протонирование, как и другие электрофильные атаки, происходит предпочтительно по B_4. Повышенная прочность связи $B_4\text{-}H^+$ по сравнению $B_5\text{-}H^+$, и то, что при прочих равных условиях 4c2e шапочная связь H-B-B-B несколько выгоднее мостиковой трёхцентровой H-B-B связи определяют то , что тридентатные конфигурации – (t) у $B_6H_7^-$, $B_7H_8^-$ и (t_{455}) у $B_9H_{10}^-$, $B_{10}H_{11}^-$ оказываются основными или близкими к основным по энергии. У $B_8H_9^-$ в каркасе имеется ребро $B_4\text{-}B_4$, окружённое со всех сторон атомами B_5, и у него наиболее выгодным оказывается мостиковая связь 3c2e H-B_4-B_4 связь, причём протон H^+ совершает маятниковое колебание вдоль связи $B_4\text{-}B_4$. При полюсном B_4 и всеми соединениями B_5 ($B_9H_{10}^-$, $B_{10}H_{11}^-$) протону H^+ выгодно располагаться рядом с B_4 с образованием BH_2 – группы. В анионе $B_{12}H_{13}^-$ связь протона H^+ тридентатно расположенным над гранью и слабым комплексом $B_{12}H_{11}^-\cdot H_2$. Особенность $B_9H_{10}^-$ состоит в том, что при переходе H^+ с грани $B_4\text{-}B_5\text{-}B_5$ (7-1-4) на грань $B_4\text{-}B_5\text{-}B_5$ (7-1-2) (рис. 5.5.1) деформация каркаса может приводить к разрыву наиболее слабой связи $B_5\text{-}B_5$ и раскрытию борного каркаса.

В [2, 14, 23, 24] в рамках теории ФЭП (в приближении B3LYP16-311++G**) локализованы переходные состояния элементарных актов отрыва молекулы H_2 от анионов $B_nH_{n+1}^-$ (n = 6-9, 11, 12) с образованием электрофильных вакансий около атомов бора, проведено сравнение активационных барьеров отрыва H_2 с целью определения возможности замещения *экзо*-по-

лиэдрических атомов водорода с первой стадией образования интермедиатов $[B_nH_{n-1}]^-$ (n = 6-12):

$$B_nH_{n+1}^- \rightarrow B_nH_{n-1}^- + H_2\uparrow$$

Состояние образующегося после отрыва интермедиата неустойчиво и активно к реакциям с молекулами нуклеофила. Отрыв молекулы H_2 является лимитирующей и определяющей стадией процесса замещения. В [9] показано, что сродство к протону почти линейно убывает в ряду n = 6→12, что можно объяснить уменьшением кулоновского отталкивания в анионах $B_nH_n^{2-}$ по мере увеличения их размера. Конечно, для каждого аниона $B_nH_{n+1}^-$ (n = 6-12) реакция отрыва H_2 имеет свои особенности, связанные с разными значениями координационных чисел атомов бора и процессами миграции дополнительного протона около борного полиэдра. Активационные барьеры отрыва H_2 от основных изомеров $B_nH_{n+1}^-$ составляют 30,9-45,6 ккал, и исходя из этого они практически невозможны для n = 6-9, 11. Реализующиеся на практике реакции отрыва H_2 от анионов $B_{10}H_{11}^-$ и $B_{12}H_{13}^-$ имеют исключительный характер для серии $B_nH_{n+1}^-$ (n = 6-12), поскольку характеризуются достаточно низкими активационными барьерами – 20,8 ккал и ~8,4 ккал, соответственно. Для остальных анионов $B_nH_{n+1}^-$ процессы замещения атомов водородов протекают без отрыва молекулярного водорода H_2.

5.5.4 Деформация геометрической структуры и поляризация распределения электронной плотности анионов $B_nH_n^{2-}$ при протонировании

При присоединении протона H^+ к анионам $B_nH_n^{2-}$ геометрическая структура последних деформируется, а распределение электронной плотности поляризуется под влиянием этого протона [1, 2]. Наиболее сильной деформации подвергаются участки каркаса, непосредственно связанные с протоном H^+. Расстояния R(B*-B*) (B*-атомы бора, координированные к H^+) удлиняются на 0,1-0,2 Å. По мере удаления от H^+ «возмущение», вносимое в структуру протоном H^+, волнообразно затухает. Так, увеличение расстояний $R(B^*\text{-}B^+)$ (B^+-атомы бора, соединенные с B^*) меньше, чем R(B*-B*) и обычно не превышает 0,1 Å. Расстояния $R(B^+\text{-}B^+)$ слабо увеличиваются или чаще укорачиваются до 0,1 Å. Связи B-B, противолежащие протону H^-, обычно усиливаются. Расстояния R(B-B) на участках, наиболее удвоенных от H^+, в большинстве случаев остаются неизменными. В бидентатном мостиковом расположении дополнительный протон деформирует борный каркас сильнее, чем в тридентатном. С увеличением n в $B_nH_{n+1}^-$ (т. е. размера кластера) связь H^+ с борным каркасом ослабляется, параллельно уменьшается и геометрическая деформация каркаса, например, наиболее слабо деформируется каркас $B_{12}H_{13}^-$. Наиболее прочные и короткие связи B_4-B_4 подвергаются минимальным растяжениям и сжатиям. При образовании BH_2-группы входящий атом бора извлекает из кластерного резервуара электронов неподелённую пару, и его связь с остальными атомами бора в кластере ослабляется. Интересно, что в слабом комплексе $B_{12}H_{11}^-\cdot H_2$ не происходит образования BH_2-группы, и атом

B* не выключается из коллективной связи. Расстояние R(B*-B) укорачивается на 0,04 Å, другие длины рёбер в кластере смещаются слабее. Связи B-H в этих процессах протонирования остаются консервативными и меняются в узких пределах 0,01-0,02 Å. Связи B-H, ориентированные к H^+ отталкиваются от него, что приводит к увеличению расстояний R(H-H) и углов (XB^xH) (X-центр полиэдра). На соседних участках кластера связи B-H, наоборот, сближаются (сгибаются внутрь), и углы XBH несколько уменьшаются.

При взаимодействии $B_nH_n^{2-}$ с протоном часть отрицательного заряда переходит на H^+ и отрицательные заряды на большинстве атомов бора уменьшаются. При этом происходит и дополнительное перераспределение электронной плотности внутри борного остова; на атоме H^+ остаётся значительный положительный заряд, превышающий заряды на концевых атомах водорода. Максимальный отрицательный заряд скапливается на той части каркаса $B_nH_n^{2-}$, которая прилегает к дополнительному протону. Отрицательный заряд увеличивается на атомах B*. В протонированных $B_nH_{n+1}^-$ сохраняется, как и в $B_nH_n^{2-}$, повышенная электронная плотность на B_4 по сравнению с B_5, и поэтому предпочтительным направлением электронной атаки в анионах $B_nH_{n+1}^-$ будут B^*_4 и B^+_4, а нуклеофильной атаке – атомы B_5 и B^+_5. Заряды на концевых атомах водорода меняются при протонировании в меньшей степени, чем на атомах бора в каркасе.

При переходе от $B_nH_n^{2-}$ к $B_nH_{n+1}^-$ происходит коллективное смещение вниз уровней орбитальных энергий (по Купмансу) [82-85] и расщепление вырожденных уровней, связанное с понижением симметрии системы. Характер этого расщепления определяется способом координации дополнительного протона.

Это обстоятельство может оказаться полезным, чтобы в некоторых случаях судить о способе координации H^+ и о структуре $B_nH_{n+1}^-$ с помощью экспериментальных данных по их фотоэлектронным спектрам.

5.5.5 Синтез и исследование протонированных форм $B_nH_{n+1}^-$ (n = 6-12)

Несмотря на кажущуюся простоту реакции

$B_nH_n^{2-} + H^+ \rightarrow B_nH_{n+1}^-$,

простое подкисление растворов $B_nH_n^{2-}$ приводит к постепенному разрушению борных каркасов вследствие их гидролиза. Выделение протонированных форм стало возможным при использовании крупных катионов R_4N^+, Ph_4P^+ (R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9 и т.п.; Ph-C_6H_5), $[Ni(Bipy_3]^{2+}$, $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ (2,2[1]-дипиридил; 1,10-фенантролин) и т. п., образующих с $B_nH_{n+1}^-$ малорастворимые соединения. Степень осаждения протонированных форм определяется геометрическими факторами, поэтому целесообразно экспериментальные данные рассматривать систематически по мере увеличения борного кластера $B_nH_{n+1}^-$.

$B_6H_7^-$. Выделение соединений с анионом $B_6H_7^-$ предпочтительно осуществляется катионами более крупными, чем анион $B_6H_6^{2-}$ (эффективный ионный радиус 2,48 Å):

$B_6H_6^{2-} + (R_4Э)X + HCl = (R_4Э)B_6H_7 + X^- + Cl^-$

$(R_4Э)^+ = (CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_4H_9)_4N^+$, $(C_6H_5)_4P^+$

$X = Cl^-$, Br, I^-, NO_3^-

В качестве катионов использовали также комплексные катионы $[NiL_3]^{2+}$ (где L=2,2[1] – дипиридил, 1,10-фенантрлин), а также Cs^+ [40-44, 48, 49, 56].

Реакции образования солей с $B_6H_7^-$ довольно просты и протекают с высокими выходами. Различие в протекании реакций в зависимости от размера катиона заключается только в том, что весьма малорастворимые $Ph_4PB_6H_7$ и $Bu_4NB_6H_7$ выделяются практически количественно, тогда как выход умеренно растворимого $(C_2H_5)_4NB_6H_7$ составляет ~85,2%, а для $(CH_3)_4NB_6H_7$ из-за хорошей растворимости в воде выделение представляет проблему. Таким образом, при увеличении размера катиона равновесные реакции смещаются вправо, а при уменьшении – влево. Соли с катионами щелочных металлов $M_2B_6H_7$ (M=Li^+-Cs^+) весьма неустойчивы, хотя их стабильность несколько растёт с ростом ионного радиуса катиона. Что касается солей $R_4Э^+$ (R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9 и $(C_6H_5)_4P^+$), то выходы $[R_4Э]B_6H_7$ составляют 62% $[(CH_3)_4N^+]$, 85% $[(C_2H_5)_4N^+]$ ~100% для остальных вышеуказанных катионов.

Соединения $[(CH_3)_4N]B_6H_7$ и особенно CsB_6H_7 оказались недостаточно устойчивыми в растворах, в частности последнюю так и не удалось получить в чистом виде (в ней всегда присутствовал борат-продукт её частичного разложения). Возможно, нестабильность этих солей обусловлена продолжением процесса протонирования, то есть присоединения к аниону $B_6H_7^-$ ещё одного протона с образованием нейтральной молекулы B_6H_8. Теоретическими расчётами ранее показано, что эта молекула должна быть крайне неустойчива за счёт разрыва одной и более связей B-B полиэдрического борного остова. Другой возможной причиной нестабильности CsB_6H_7 и $[(CH_3)_4N]B_6H_7$ может быть то обстоятельство, что эффективный ионный радиус катиона в случае цезиевой соли (радиус Cs^+-1,67 Å) существенно меньше, а тетраметиаммониевой соли (r=2,65 Å) близок к размеру аниона $B_6H_6^{2-}$ (2,48 Å). Из геометрических соображений очевидно, что для стабилизации аниона $B_6H_7^-$ однозарядными катионами необходимо, чтобы их размер превышал размер этого аниона, а в случае 2-х или более зарядных катионов они должны быть значительно более крупными, чем $B_6H_6^{2-}$. Это условие хорошо выполняется в случае катионов $[C_2H_5)_4N]^+$, $[C_4H_9)_4N]^+$, $[C_6H_5)_4P]^+$, $[Ni(Bipy)_3]^{2+}$, $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ и т. п.

Интересной особенностью анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_6H_7^-$ является существование трёх их солей с Cs^+, $[(CH_3)_4N]^+$ и $[C_2H_5)_4N]^+$. В зависимости от pH среды эти катионы могут образовывать соли либо с $B_6H_7^-$ (при pH=4-6), либо с $B_6H_6^{2-}$ (в нейтральной и щелочной средах). В случае первых двух катионов значительно более устойчивыми являются соли с $B_6H_6^{2-}$, а с $[C_2H_5)_4N]^+$ более стабильна (на воздухе и в растворах) $[(C_2H_5)_4N]B_6H_7$. Частным случаем получения протонированных форм с $B_6H_7^-$ является методика выделения $[(C_4H_9)_4N]B_6H_7$ непосредственно из водного раствора, содержащего смесь $Na_2B_6H_6$ и $Na_2B_{12}H_{12}$, NaI, $NaBH_4$ (образующихся в процессе синтеза $B_6H_6^{2-}$), основанная на хорошей растворимости $[(C_4H_9)_4N]B_6H_7$ в широком наборе органических растворителей. Следует также отметить, что с увеличением размера катиона растёт стабильность в кислой среде.

Структура аниона $B_6H_7^-$ исследована методом РСА на кристаллических образцах $[(C_6H_5)_4P]B_6H_7$, $[Ni(Phen)_3]B_6H_7\cdot(CH_3)_2CO$, $[Ni(Bipy)_3]B_6H_7$ [28, 40-44] и $[(C_4H_9)_4N]B_6H_7$ [28]. Все кристаллы устойчивы и под действием рентгеновского излучения. В анионе $B_6H_7^-$ дополнительный протон локализован над гранью полиэдра и связан с тремя атомами этой грани четырёхцентровой двухэлектронной связью (рис. 5.5.2). Борный октаэдр при протонировании несколько деформируется, и B-B связи грани под этим протоном существенно увеличены (1,82 Å) по сравнению с другими B-B связями полиэдра (на ~0,12 Å), а также по сравнению с B-B связями $B_6H_6^{2-}$ (на ~0,1 Å). Расстояния B-H* (H*-дополнительный протон) равны 1,15 Å, что на 0,03 Å больше, чем в исходном $B_6H_6^{2-}$. Электронная плотность на дополнительном протоне несколько выше, чем на остальных атомах водорода; связь B-H также удлинена по сравнению со связью B-H в $B_6H_6^{2-}$. Дополнительный протон прекращает миграцию по борному остову и фиксируется на грани при 190 К. Деформаци я борного остова в $B_6H_7^-$ при протонировании снижает термостабильность солей с $B_6H_7^-$ по сравнению с солями $B_6H_6^{2-}$. Расстояния между катионами и анионами (~3,01-3,22 Å) не предполагают межмолекулярных взаимодействий. Протонированный $[(C_4H_9)_4N]B_6H_7$ синтезирован из $NaBH_4$, $BF_3\cdot O(C_2H_5)_2$ и $N(C_4H_9)_4Br$ в диглиме и перекристаллизован из смеси этанол-метанол [28, 40]. ^{11}B-ЯМР $\{H^1\}$-спектр содержит синглет с δ=-13,4 м.д. (рис. 5.5.2). Методом РСА монокристалла $[(C_4H_9)_4N]B_6H_7$ [28] определена его структура: моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n_1$ a=8,6066(5) Å, b=17,118(1) Å, c=15,1724(9) Å, β=99,248(2)^0, v=2206,22 A^3, z=4, $\rho_{выч.}$=0,946 г/см^3. В $[(C_4H_9)_4N]B_6H_7$ [28] приведены несколько отличные данные по межатомным расстояниям: B-B 1,701(1)-1,725(1) Å короче связей B*-B*-B* (грань под дополнительным протоном) на 0,14 Å. В [65] приведена экспериментально определённая статическая деформированная плотность электронов в ромбоиде B(5)-B(4)-B(6)-B*. Такое строение аниона $B_6H_7^-$ хорошо согласуется с данными ^{11}B- и ^{1}H-ЯМР спектров при комнатной температуре (300 К). Спектр ^{11}B-ЯМР представляет собой дублет за счёт скалярной связи B-H с константой спин-спинового взаимодействия j=146(2) Гц, который в спектре $^{11}B\{^1H\}$ переходит в синглет с химическим сдвигом δ=-14,7(1) м.д. (относительно $BF_3\cdot O(C_2H_5)_2$ (рис. 5.5.13 и 5.5.14). При понижении температуры до 185 К спектр $^{11}B(^1H)$ состоит из узких (δ_1=-6,7(2) и -6,6(2) м.д.) и широких (δ=-15,3(2) и -5,0(2) м.д.) линий с отношением интегральных интенсивностей 1:1, что отражает наличие двух неэквивалентных групп ядер бора – группы из 3-х атомов бора, связанных с «шапочным» атомом бора и группы атомов бора, не связанными с ним (противоположная треугольная грань октаэдра (рис.2). Температурная зависимость ^{11}BЯМР спектров обусловлена только миграцией дополнительного атома водорода между гранями октаэдрического борного остова, которая проходит через рёбра остова. Широкая полоса спектра $^{11}B\{^1H\}$-ЯМР спектра (δ=-15,3 м.д.) соответствует сигналу от атомов бора, связанных с дополнительным атомом бора, а более узкая – противоположной грани. ^{1}HЯМР спектр $B_6H_7^-$ (80,1 МГц) при 300 – 185 К состоит из широкой полосы с $\delta_1 \simeq$1,2 м.д. (относитель-

но ТМС) от концевых атомов водорода ($j^{11}B(^1H)$=146 Гц) и уширенного сегмента с δ_2=-5,5 м.д., относящегося к седьмому атому водорода. Отношение интегральных интенсивностей 6:1. На основании полученных данных определены значения времени жизни мигрирующего водорода на одной из граней октаэдра, а также времена квадрупольной релаксации атомов бора, связанных и несвязанных с «шапочным» водородом, и энергетические параметры процесса внутримолекулярной миграции дополнительного атома с грани на грань октаэдра.

На рис. 5.5.20 приведены ИК и Раман спектры $Cs_2B_6H_6$ (a) и $Cs_2B_6H_7$ (b) [58, 63, 64].

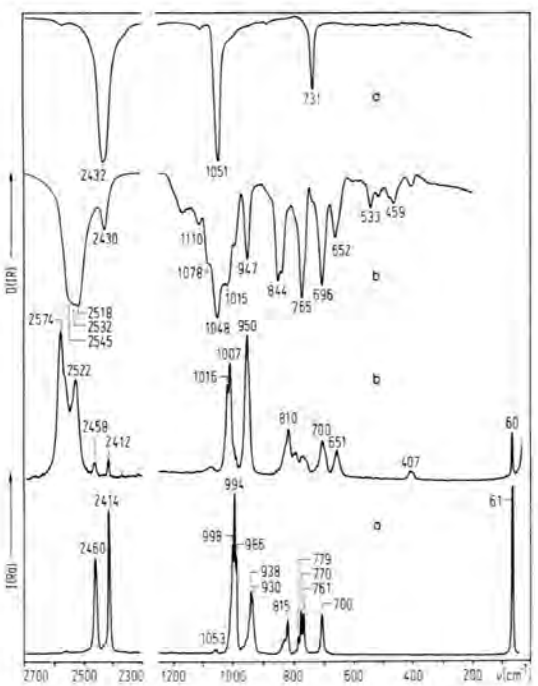


Рис. 5.5.20. ИК и КР спектры $Cs_2B_6H_6$ *(a)* и CsB_6H_7 *(b).*

ИК-спектры аниона $B_6H_7^-$, в отличие от спектров аниона $B_6H_6^{2-}$ [58], имеющих симметричную полосу поглощения υ ($B\text{-}H_{конц.}$), содержат более широкую несимметричную полосу, причём её максимум (2530-2540 $см^{-1}$) смещён в высокочастотную область на 85-115 $см^{-1}$, что можно отнести к упрочнению связей B-H в этом анионе ($B_6H_7^-$) по сравнению с $B_6H_6^{2-}$. В области валентных колебаний мостиковых B-H-B связей (2000-2300 $см^{-1}$) полосы поглощения в анионе $B_6H_7^-$ отсутствуют, что указывает только на наличие необычного мостикового, «шапочного» аниона, связанного одновременно с тремя атомами бора.

Протонированию подвергаются не только соединения с анионом $B_6H_6^-$, но и замещённые $XB_6H_5^{2-}$ с образованием $XB_6H_6^-$ с X=Cl, Br, I (рис. 5.5.21) [58-61, 65]:

$XB_6H_5^{2-} + H^+ = XB_6H_6^-$; X=Cl, Br, I

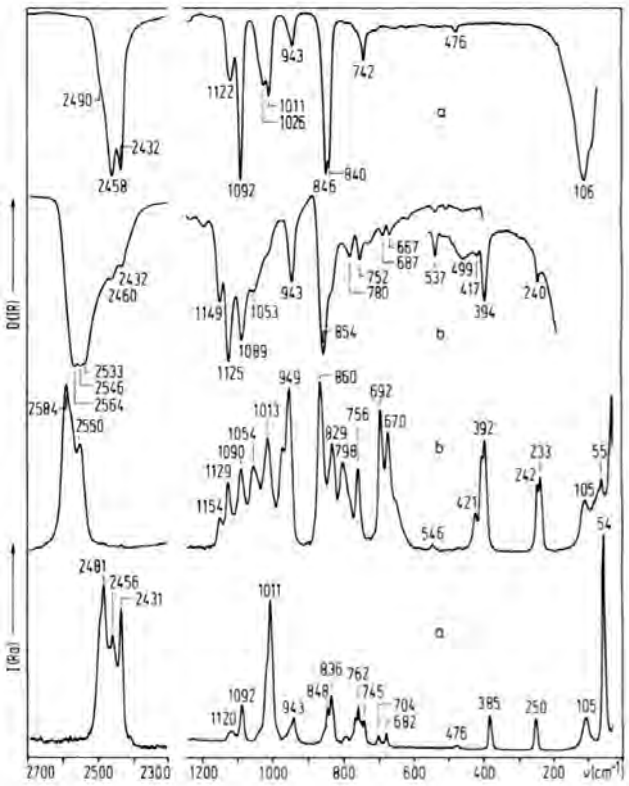


Рис. 5.5.21. ИК и КР спектры $Cs_2ClB_6H_5$ *(a)* и $CsClB_6H_6$ *(b)*.

Протонирование протекает в сильнокислотной среде с катионами $[C_4H_9)_4N]^+$ и Cs^+. Аналогично протонируются и алкилзамещённые, а также с SCN [60, 61].

$RB_6H_5^{2-} + H^+ = RB_6H_6^-$; R=$CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_8H_{17}, SCN.

Дополнительный протон в галоген- и алкилзамещённых локализуется над гранью, как и в случае $B_6H_7^-$. Отличие заключается лишь в том, что в $XB_6H_6^-$ анион (X=Cl, Br, I) он располагается в поясе октаэдра, удалённом от атома галогена, а в случае $RB_6H_6^-$ – в поясе полиэдра, прилегающем к R [61]. Интересна реакция окисления аниона $B_6H_6^{2-}$ при участии протонированной формы [61]. Так, при окислении бензоилпероксидом образуется димерная форма $[H^*B_6H_5–H_5B_6H^*]^{2-}$ (H*-дополнительный протон), которая при действии CsOH даёт сначала $Cs_3[H^*B_6H_5–H_5B_6]$ и затем $Cs_4[B_6H_5–H_5B_6]$. При дальнейшем окислении последнего бромамидом образуется $B_7Br_7^{2-}$.

Анион $B_6H_6^{2-}$ может не только протонироваться, но и дейтерироваться [58]:

$B_6H_6^{2-} + D^+ \leftrightarrow B_6H_5D^- \leftrightarrow B_6H_5DH^* \leftrightarrow B_6H_5D^{2-} + H^+$

В принципе процесс дейтерирования можно довести как до $B_6D_6^{2-}$, так и до $B_6D_7^-$, причём последний анион выделен количественно в форме $[(C_4H_9)_4N]B_6D_7$ [63, 64].

В протонированной форме выделены многие другие производные $B_6H_6^{2-}$: $[B_6H_5H^*SCN]^-$, $[B_6H_5H^*SeCN]^-$ [59, 66], $[B_6H_5H^*SH]^-$ [67], причём при протонировании $[B_6H_5S]^{3-}$ выделен целый набор протонированных форм $[B_6H_5H^*S]^{2-}$, $[B_6H_5H^*(SH)]^-$, $[B_6H_5H^*(SH)_2]^-$, $[B_6H_5(H^*)_2S]^-$, $[B_6H_5H^*(SH)_2]$ и $[B_6H_6(H^*)_2SH]$:

$$[B_6H_5S]^{3-} + H^+ \overset{H^+}{\leftrightarrow} [B_6H_5H^*S]^{2-} \leftrightarrow [B_6H_5H^*(SH)]^-$$

В [68] синтезировали протонированные формы $[B_6H_5H^*(NH_2)]^-$, $[H^*H_5B_6\text{-}(NH_2\text{-}B_6H_5H^*]^-$. Известен ряд протонированных форм с органическими заместителями $[B_6(CH_3)_3H_3H^*]^-$ [69], $[B_6(CH_2CN)H_5H^*]^-$ [70], $[B_6(CH_2\text{–}Si(CH_3)_3H_5H^*]^-$ [71], $[B_6(CH_2\text{–}Si(CH_3)_3H_5H^*]^-$ [72], $[B_6(CH)_2(C_6H_5)_3H_5H^*]^-$ [73], $[H^*H_5B_6(CH_2)_nB_6H_5H^*]^-$ [74].

$B_7H_8^-$. Анион $B_7H_8^-$ с хорошими выходами был синтезирован в [18] по схеме:

$$NaBH_4 \xrightarrow[71\%]{BF_3\cdot Et_2O} NaB_3H_8 \xrightarrow[75\%]{CsCl} CsB_3H_8 \xrightarrow[35\%]{t} Cs_2B_9H_9 \xrightarrow[100\%]{(n\text{-}Bu_4NHSO_4),\ NaOH}$$

$$[(n\text{-}Bu_4N)_2B_9H_9 \xrightarrow[37\%]{O_2,\ [PPh_4]Cl} [PPh_4]_2B_7H_7 \xrightarrow[93\%]{Et_3N\cdot HCl,\ MeCN} [PPh_4]_2B_7H_8$$

Реакция проводилась в атмосфере аргона и с сухими растворителями. Аналогичным методом были получены протонированные $[PNP]B_7H_8$, $[B_4N]B_7H_8$ (PNP-Бис (трифенилфосфин)иминый хлорид). После удаления растворителя (CH_3CN) и промывания водой получены бесцветные стабильные кристаллы. В таблице 5.5.7 приведены кристаллографические данные $[Bu_4N]B_7H_8$ и $[PNP]B_7H_8$.

Таблица 5.5.7. Кристаллографические данные

Характеристики	$[N(n\text{-}C_4H_9)_4]B_7H_8$	$[PNP]B_7H_8$
Температура, К	100	150
Прост. группа	$P4_1$	$P2_1$
Цвет	б/ц	б/ц
a, Å	10,9833	13,13263(11)
b, Å	10,9833	19,66419(16)
c, Å	37,4965(11)	13,54186(10)
β, град.	90	90,2086(7)
Объём элемент. ячейки, $Å^3$	4523,3(2)	3497,06(5)
Плотность(выч.), г/$см^3$	0,958	1,182
Z	8	4

Таблица 5.5.8. Структура $B_7H_8^-$ в $[N(n\text{-}C_4H_9)_4]B_7H_8$

d, Å	Анион 1	Анион 2	Средние[b] значения	Вычисленные[c]	Вычисленные[a]
B_1-B_2	2,024(4)	2,0003(4)	2,014(8)	2,086	2,032
B_1-B_3	2,032(4)	1,997(4)			
B_1-B_4	1,763(3)	1,764(4)	1,762(2)	1,754	1,748
B_1-B_6	1,757(4)	1,765(3)			
B_1-B_5	1,778(4)	1,775(4)	1,777(2)	1,779	1,778
B_7-B_2	1,820(4)	1,803(4)	1,822(7)	1,805	1,798
B_7-B_3	1,836(4)	1,828(4)			
B_7-B_4	1,809(4)	1,816(3)	1,809(3)	1,841	1,827
B_7-B_6	1,808(3)	1,802(4)			
B_7-B_5	1,777(3)	1,797(4)	1,787(10)	1,802	1,799
B_2-B_3	1,715(4)	1,686(5)	1,701(15)	1,745	1,724
B_2-B_6	1,647(4)	1,633(4)	1,639(6)	1,678	1,673
B_3-B_4	1,650(4)	1,625(4)			
B_4-B_5	1,635(4)	1,640(4)	1,639(1)	1,646	1,638
B_6-B_5	1,640(4)	1,640(4)			

В структуре $[Bu_4N]B_7H_8$ были обнаружены два симметрично независимые аниона и катион [18]. Анион 1 имеет меньшие эллипсоиды, и длины связей между B1-B2 и B_1-B_3 являются несколько длиннее по сравнению с анионом 2. Как и ожидалось, мостиковый протон был найден в остаточной электронной плотности как самый сильный пик вблизи B2 и B3 (рис. 5.5.4). Эти атомы бора имеют самые длинные связи из экваториальных атомов бора. Расстояния между B1-B2 и B1-B3 являются самыми длинными в анионах (табл. 5.5.7). Длины связей между B2 и B3, где локализован мостиковый протон, существенно отличаются от длин связей депротонированных форм B_7-кластера (в $B_7H_8^-$ длина связи B2-B3 равна 1, 701 Å, а для $B_7H_7^{2-}$ эта связь имеет длину 1,649 Å). Связи между B1-B2 и B1-B3 равны 2,014 (8) Å. Некоторые связи в $B_7H_8^-$ короче, чем в $B_7H_7^{2-}$. Это является наиболее значительным для связей B1-B4 и B1-B6, которые короче на 0,059 Å по сравнению с $B_7H_7^{2-}$ анионом. В конечном итоге протонированная пентагональная бипирамида расширена по B1B2B3 и сжата по B1B4B5 и B1B5B6. ^{11}BЯМР спектры аниона $B_7H_8^-$ при комнатной температуре показывают только один дублет и очень широкие сигналы между – 3 и 12 м.д. (рис. 5.5.22).

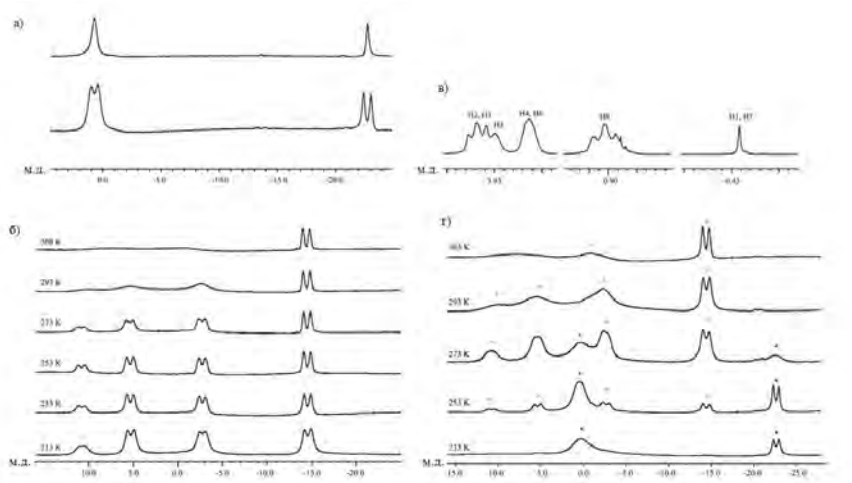


Рис. 5.5.22. ^{1}H-{^{11}B} ЯМР спектр $[B_7H_8]^-$ *(а)*; ^{11}B ЯМР спектр смеси $[B_7H_8]^-$ и NEt_3*HCl (* = $[B_7H_7]^{2-}$, ^ = $[B_7H_8]^-$) *(б)*; ^{11}B и ^{11}B-{^{1}H} ЯМР спектр $[PPh_4]_2[B_7H_7]$ *(в);* ^{11}B спектры $[B_7H_8]^-$ при разных температурах *(г);*

При охлаждении раствора наблюдается четыре дублета. Так, при 273 К экваториальные атомы бора пентагональной бипирамиды $B_7H_8^-$ видны в ^{11}ВЯМР спектре; при 253 К три хорошо разрешённых дублета с интенсивностями 2:2:1 наблюдаются при 2.7, 5.5 и 10.8 м.д. Миграция дополнительного протона вокруг 5-ти экваториальных атомов бора может быть заморожена при более низких температурах. Вместе с тем осциллирование мостикового протона по пяти экваториальным атомам бора не может быть остановлено, что указывает на дублет при -14,5 м.д. и отсутствие дальнейшего разделения для остальных атомов бора. При 233 К каждый протон в $B_7H_8^-$ в ^{1}H{^{11}B}ЯМР спектрах может быть определён (рис. 5.5.25).

Протонирование $[PPh_4]_2B_7H_7$ с $(C_2H_5)_3N$·HCl без выделения по схеме
$[PPh_4]_2B_7H_7 + N(Et)_3$·HCl ↔ $[PPh_4]_2B_7H_8 + [PPh_4]Cl + NEt_3$
также показывает наличие $B_7H_8^-$ [18].

$B_8H_9^-$. По данным неэмпирических расчётов [12], анион $B_8H_9^-$ является существенно более жёстким, чем $B_6H_7^-$ и тем более $B_7H_8^-$ и $B_{10}H_{11}^-$. Для колебаний H^+ вдоль ребра B_4-B_4 необходимы затраты ~15 ккал, а для движений в перпендикулярном направлении ~ 20 ккал, а для миграции протона вокруг всего многогранника по минимальному энергетическому пути (рис. 5.5.5) необходимо преодолеть барьер ~ 40 ккал. Спектры ^{11}B аниона $B_8H_9^-$ при низких температурах должны содержать 4 пика с соотношением интенсивностей 1:1:1:1, соответствующие атомам B_4^*, B_5(3:4), B_5(7,8) и B_4.

$B_9H_{10}^-$. При действии галогенидов четвертичных аммониевых и фосфониевых солей или комплексных катионов типа $[Ni(Bipy)_3]^{2+}$ на водные растворы *клозо*-нонаборатов щелочных металлов происходит образование протонированных форм [48, 49].

$M_2B_9H_9 + KCl + H_2O \rightarrow KB_9H_{10} + MCl + MOH$

$M^+ = Li^+ - Cs^+$; $K^+ = [(C_6H_5)_4P]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$ и т.п.

$M_2B_9H_9 + NiCl_2 + 3Li + H_2O \rightarrow [NiL_3](B_9H_{10})_2 + MCl + MOH$

L = 2,2[1] – дипиридил, 1,10 – фенантролин.

Расчёты [19] потенциальной поверхности аниона $B_9H_{10}^-$ показывают возможность существования нескольких изомеров аниона (рис. 5.5.6), не слишком отличающихся по энергии. В рамках ССП/ЛП-31г наиболее выгодна структура IV(v), содержащая BH_2-группу при одном из четырёх атомов B_4. Примерно на 9 ккал выше неё лежит *нидо*-структура IV(n), в которой H^+ расположен над открытой частью борного каркаса. Ещё примерно на 8 ккал выше имеется изомер со структурой IV(t) с тридентатной координацией H^+. В течение короткого времени соединения разлагаются в водных и органических растворах, что затрудняет выделение монокристаллов для РСА. В продуктах превращения $B_9H_{10}^-$ присутствуют борная кислота, бораты и гидроборатные анионы: $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$, $B_6H_7^-$ и $B_3H_8^-$. На воздухе стабильность аниона $B_9H_{10}^-$ несколько выше. Строение $B_9H_{10}^-$ было установлено на основе данных спектров ^{11}B-, ^1H-ЯМР, ИК и РЭС, хотя расшифровка ^{11}B-ЯМР спектров осложнена присутствием различных продуктов разложения (H_3BO_3 и бораты, $B_8H_8^{2-}$ $B_3H_8^-$ $B_{10}H_{10}^{2-}$ $B_{12}H_{12}^{2-}$ и др.) ^{11}B-ЯМР-спектр аниона $B_9H_{10}^-$ (рис. 5.5.7) состоит из трёх неэквивалентных групп ядер бора: $\delta_1 \equiv 8{,}9$ (j=127); $\delta_2 = 11{,}3$ (j = 135) и $\delta_3 = 28{,}3$ (160 Гц) м.д. (относительно $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. ^1H-ЯМР спектр (360,1 Гц) содержит широкий мультиплет с химическим сдвигом $\delta = 0{,}8$ м.д. (относительно ТМС), соответствующий суперпозиции сигналов от концевых атомов водорода и уширенный синглет при $\delta_2 = -1{,}5$ м.д., относящийся к сигналу от дополнительного атома водорода. Соотношение интегральных интенсивностей наблюдаемых сигналов 9:1. Процесс протонирования отражается на ИК-спектрах поглощения: в области валентных колебаний B-H связей полоса поглощения оказывается сильно расщеплена на максимумы при 2443, 2432, 2412, 2401, 2393, 2358, 2338 $см^{-1}$, исчезает полоса валентных колебаний при 2520 $см^{-1}$. Такой вид спектра согласуется с конфигурацией аниона в виде тригональной трёхшапочной призмы из атомов бора (подобно исходному аниону $B_9H_9^{2-}$), причём дополнительный протон координируется к одному из оснований по типу 4-центровой связи и мигрирует между апикальными вершинами, вызывая расщепление сигналов в ^{11}B-ЯМР спектрах и в ИК спектрах. Структурной особенностью аниона $B_9H_{10}^-$, как и других членов серии $B_nH_{n+1}^-$, явля ются их структурная нежёсткость и миграции дополнительного протона H^+ вокруг борного остова (рис. 5.5.6) [1].

$B_{10}H_{11}^-$. Впервые на возможность существования аниона $B_{10}H_{11}^-$ было указано в [4, 6, 13] при изучении реакции $B_{10}H_{10}^{2-}$ с бензоилгалогенидамина на основании ^{11}ВЯМР спектров растворов: присоединение электрофила Е к $B_{10}H_{10}^{2-}$ с образованием $B_{10}H_9E^{2-}$может проходить через протонированный анион $B_{10}H_{11}^-$. Разработанный метод выделения $B_6H_7^-$ и $B_9H_{10}^-$ оказался непригодным для выделения $B_{10}H_{11}^-$. Он был получен при использовании трифторуксусной кислоты в качестве протонирующего агента, объёмных катионов $[(C_6H_5)_4P]^+$ и $[(C_6H_5)_3(C_2H_5)P]^+$ и ацетонитрила CH_3CN в качестве среды [4, 38, 42, 39]. В [39] были синтезированы также $[(CH_3)_4N]B_{10}H_{11}$, $[(C_2H_5)_4N]B_{10}H_{11}$, $[(C_4H_9)_4N]B_{10}H_{11}$, $[(C_6H_5)_4P]B_{10}H_{11}$ и $[(C_6H_5)_4As]B_{10}H_{11}$. Полноту протекания реакции определяли методом ИКС по смещению полосы υ(BH) на ~75 см$^{-1}$ по сравнению с $B_{10}H_{10}^{2-}$. Состав соединений определяли атомно-абсорбционным методом [39]. Строение аниона $B_{10}H_{11}^-$ было определено методом РСА монокристаллов $[(C_6H_5)_4P]B_{10}H_{11}$ и $[(C_6H_5)_3(C_2H_5)P]B_{10}H_{11}$ и $[(C_6H_5)_3CH_2)Naph]B_{10}H_{11}$ при 110 К (рис. 5.5.8 и 5.59). Кристаллографические данные приведены в таблице 5.5.9 [40, 44].

Таблица 5.5.9. Кристаллографические данные солей с анионом $B_{10}H_{11}^-$ [40, 44]

Параметр \ Соединение	$[(C_6H_5)_4(C_2H_5)P]B_{10}H_{11}$ (II)	$[(C_6H_5)_4P]B_{10}H_{11}$ (I)	$[(C_6H_5)_3PNaphCH_2]B_{10}H_{11}$ (III)
Пр. группа	$P2_1/b$	P4/n	$P2_1/c$
a, Å	11,758 (3)	13,263 (3)	12,714 (9)
b, Å	15,214 (4)	13,263 (3)	9,643 (7)
c, Å	15,417 (3)	7,505 (1)	24,87 (2)
β, град	67,06 (2)	90,0	101,477 (9)
V, Å^3	2539,8 (2)	1320,2 (2)	2988 (4)
M	421,07	469,07	522,64
Z	4	2	4
ρ, г/см^3	1,107	1,187	1,162
Число отражений	1360	572	8504
$R_г$	0,050	0,065	0,0673

Атом фосфора в катионе $[(C_6H_5)_4P^+$ имеет типичную тетраэдрическую координацию с P-C 1,794 (5) Å. Анион $B_{10}H_{11}^-$ в (1) имеет форму, близкую с $B_{10}H_{10}^{2-}$ [44], однако распределение межатомных расстояний существенно отличалось. Так, расстояние B(2)-B(2)^1 в 2,11 Å нельзя считать нормальной B-B связью, обычная длина которой находится в интервале 1,73-1,86 Å [75]. Следовательно, верхняя часть кластера, формально являясь тетрагональной пирамидой, в основании содержит атомы бора с координацией по бору 3 (4 атома), 4 (2 атома) и 5 (4 атома). Другие B-B расстояния в полиэдре $B_{10}H_{11}^-$ находятся в пределах 1,60-1,89 Å (рис. 5.5.8). В соединении (II) анион $B_{10}H_{11}^-$ имеет необычную форму, в форме двух смежных четырёхугольных граней, длины диагоналей которых 2,12; 2,31; 2,34 и 2,38 Å свидетельствуют об отсутствии химических связей в этих направлениях. Полиэдр можно представить через две пентагональные призмы с одной общей стороной основания, а три другие вершины основания располагаются в заслонённой конфигурации и соединены попарно с B-B расстояниями 1,70 (2); 1,62(3); 1,43(3) Å. Координация атомов бора

по бору двух типов: 6 вершин имеют к.ч.=4, остальные – 5. В структуре B-B связи, кроме B(1)-B(5) с 1,43 Å, все остальные находятся в пределах 1,59-1,84 Å.

Найденные две формы полиэдров $B_{10}H_{11}^-$ в тетрагональной и моноклинной структурах при одинаковом числе вершин (10) различаются числом рёбер (20 и 22) и граней (12 и 14).

Таблица 5.5.10. Сравнительная характеристика полиэдров [40]

Полиэдр	Число граней	Число B-B связей B-B (ребра)	Число вершин с к.ч. по бору			α(B-B), Å		
			3	4	5	мин.	макс.	сред.
$B_{10}H_{11}^-$ монокл.	14	22	-	6	4	1,43	1,84	1,71
$B_{10}H_{11}^-$ тетрагон.	12	20	4	2	4	1,60	1,89	1,71
$B_{10}H_{11}^-$ упоряд.	15	23	-	4	6	-	-	-
$B_{10}H_{10}^{2-}$	16	24	-	2	8	1,73	1,86	1,80

С точки зрения кристаллографических представлений, эти различные полиэдры могут быть преобразованы друг в друга посредством несложных операций. Очевидно, что увеличение расстояния B-B до величины 2,12 и 2,31 Å по сравнению с B-B в $B_{10}H_{10}^{2-}$ происходит под воздействием дополнительного одиннадцатого протона (рис. 5.5.23).

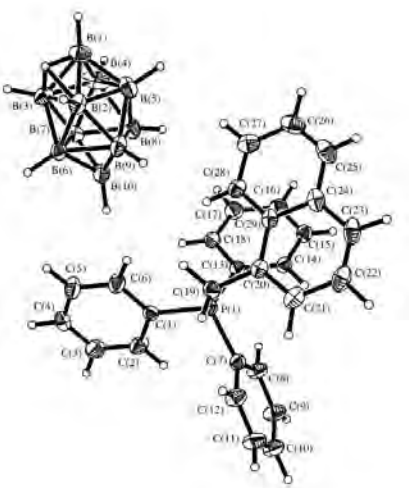


Рис. 5.5.23. Строение аниона $[B_{10}H_{11}]^{1-}$ в структуре $NaphCH_2Ph_3P[B_{10}H_{11}]$.

В структуре (I) неупорядочение «дополнительного» протона относительно оси 4-го порядка исходного $B_{10}H_{10}^{2-}$ приводит к строению $B_{10}H_{11}^-$ (тетрагональному), а неупорядочение «дополнительного» протона относительно оси 2-го порядка, проходящей через центр ребра, связывающего основания обеих тетрагональных пирамид, приводит к структуре аниона $B_{10}H_{11}^-$ (моноклинной). Конечно, невозможно точно локализовать два статически наложенных друг на

друга близких полиэдра. Это совпадает с данными квантово-химических расчётов [21, 22, 31-33]. В [44] представлены данные по структуре (III) при температуре 110 К. В протонированном анионе $B_{10}H_{11}^-$ форма полиэдра в целом сохраняется. Основания тетрагональных пирамид, образующих 2-шапочную архимедову антипризму, остаются плоскими, и расстояние между плоскостями оснований не изменяется (1,513 и 1,510 Å). Присоединение протона к аниону $B_{10}H_{10}^{2-}$ приводит, главным образом, к изменению длин B-B связей в протонированной тетрагональной пирамиде: удлиняются в наибольшей степени ребра центрированной грани B(2)-B(3) 1,948(4); B(1)-B(3) 1,787 (5); B(1)-B(2) 1,770(5) Å, ребро B(2)-B(5) немного укорачивается 1,786(5) Å, а остальные рёбра лишь немного удлиняются. Во второй тетрагональной пирамиде лишь немного удлиняются рёбра с участием атома B(6), связанного с центрированной гранью B(6)-B(7) 1,857(4) и B(6)-B(10) 1,714(4) Å. Атом H (11B) в этих температурных условиях локализован в структуре однозначно: он асимметрично центрирует грань B(1)B(2)B(3) апикального пояса, образуя с атомом B(2) более длинную связь (1,63(9) Å), чем с атомами B(1) и B(3) (1,11(9) и 1,24(9) Å, соответственно). Относительно высокие погрешности в координатах и большое значение изотропного параметра тепловых колебаний даже при низкой температуре (υ=0,24(4) Å), по-видимому, отражают высокую подвижность атома H (IIB). Нужно отметить, что положение одиннадцатого атома водорода в анионе $B_{10}H_{11}^-$ отличается от связи седьмого атома водорода в анионе $B_6H_7^-$: если положение седьмого атома в $B_6H_7^-$ можно назвать «шапочным», то положение одиннадцатого в $B_{10}H_{11}^-$ уместно назвать «волчковым» (рис. 22). Данные РСА протонированных форм $B_{10}H_{11}^-$ согласуются с их исследованием методом ^{11}B-ЯМР спектроскопии [6, 13, 20, 41]. Спектры ^{11}B {H} спектры исходного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ (рис. 5.5.8, 5.5.9, 5.5.24), независимо от катиона, оказались идентичными и состоят из двух сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:4 и химическими сдвигами δ_1=-1,36 и δ_2=-28,99 м.д., соответственно, что указывает на наличие в $B_{10}H_{10}^{2-}$ двух групп неэквивалентных атомов бора [75, 76].

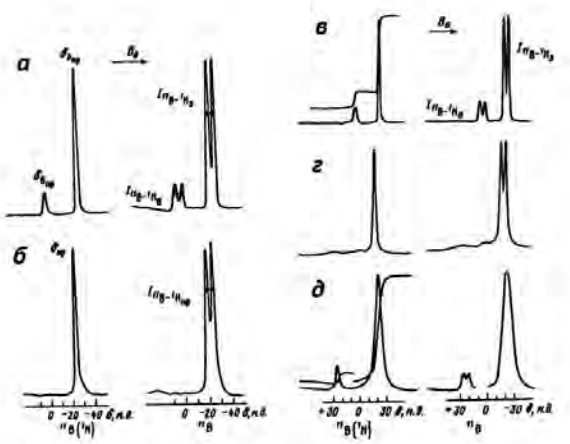


Рис. 5.5.24. ^{11}B ЯМР спектры растворов солей $[(C_6H_5)_4P]_2B_{10}H_{10}$ *(а)* и $[(C_6H_5)_4P]_2B_{10}H_{11}$ *(б);* $Li_2B_{10}H_{10}$ *(в);* $LiB_{10}H_{11}$ при 300 *(г)* и 183 К*(д).*

При записи спектров без подавления спин-спинового взаимодействия с ^{1}H указанные сигналы расщепляются в симметричные дублеты с константами спин-спинового взаимодействия $j_в$=140,7 и $j_э$=123,4 Гц. Присоединение протона и образование $B_{10}H_{11}^-$ аниона приводит к исчезновению обоих этих сигналов и появлению интенсивного сигнала с химическим сдвигом δ=-23,63 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия j=132,0 Гц, а также к появлению в области 25,67 м.д. слабого размытого сигнала. Интересно, что при записи спектра $^{11}B\{H\}$ при 183 К получены следующие данные: слабый размытый сигнал в области 25,67 м.д. усилился, сильнопольный интенсивный сигнал при δ=-23,67 уширился и соотношение интегральных интенсивностей слабо- и сильнопольного сигналов стало равным 1:9. При снятии спин-спинового взаимодействия слабопольный сигнал (25,67 м.д.) расщепляется в дублет с j=151,7 Гц, а сильнопольный (-23,50 м.д.) слегка уширяется, но не расщепляется. Это совпадает с моделью $B_{10}H_{11}^-$, в которой при 183 К одиннадцатый атом водорода как бы прессицирует вокруг направления кольцевой B-H связи вершинного атома бора. С ростом температуры начинается обмен «дополнительного» протона между двумя равноценными вершинными атомами бора.

Изменения в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$ при его протонировании наблюдаются в ИК спектрах [6]: сильно изменён контур полос $\upsilon_{B\text{-}Hконц.}$, несимметричен и смещён на 70-95 $см^{-1}$ в сторону больших волновых чисел, что аналогично изменениям в ИК спектрах при переходе от $B_6H_6^{2-}$ к $B_6H_7^-$ [48]. Следует отметить, что протонирование аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в значительной степени определяется также природой растворителей [24, 84].

$B_{11}H_{12}^-$. Анион $B_{11}H_{11}^{2-}$ в условиях образования протонированных форм при реакции с трифторуксусной CF_3COOH образует *нидо*-структуру в соответствии с уравнением: [88]:

$$B_{11}H_{11}^{2-} + 2\ CF_3COOH \rightarrow [B_{11}H_{13}CF_3COO]^- + CF_3COO^-$$

Его структура установлена на основе данных ЯМР спектров. Все ЯМР данные, включая низкотемпературные, указывают на присутствие в системе в качестве интермедиата $B_{11}H_{12}^-$ в соответствии со схемой [87, 88, 77-79]:

$$B_{11}H_{12}^- + HX \rightarrow B_{11}H_{13}X^- \qquad (X^- = CF_3COO^-)$$

Эти частицы устойчивы до ~ -10°C в присутствии избытка CF_3COOH. Только конечный продукт $[B_{11}H_{13}CF_3COO]^-$ присутствует при комнатной температуре. Вторая стадия этого процесса может быть структурно обоснована простым путём. Молекула кислоты присоединяется вдоль связи B_1-B_7 на тетрагональной открытой грани $B_{11}H_{12}^-$, причём эта связь открывается; протон таким образом, фиксированный на B7 должен только войти в мостик B3-B7 для формирования конечного продукта. Небольшой активационный барьер (около 4-12 ккал/моль) между A- и B-типами структур $B_{11}H_{11}^{2-}$ делает время жизни интермедиатов B достаточным, чтобы такая быстрая реакция как протонирование осуществилась [86-88].

В [77] авторы исследовали так называемый термопротолиз $B_{11}H_{12}^{2-}$, основанный на том, что анион $B_{11}H_{12}^{2-}$ легко атакуется протоном с образованием

$B_{11}H_{12}^{2-}$ [87], а протонированный анион присоединяет воду с образованием *нидо*- $B_{11}H_{13}OH^-$:

$B_{11}H_{11}^{2-} + H^+ \rightarrow B_{11}H_{12}^{2-}$

$B_{11}H_{12}^- + H_2O \rightarrow B_{11}H_{13}OH^-$

При удалении растворителя при комнатной температуре этот анион полностью разлагается.

В [81] приведён синтез и строение *нидо*-структуры $B_{11}H_{12}^{3-}$, близкой по составу $B_{11}H_{12}^-$, синтезированной по уравнениям:

$[(CH_3)_3NH]\ B_{11}H_{14} + 3LiB_4 + 3L \rightarrow [LiL_x]_3B_{11}H_{12} + 3C_4H_{10} + (CH_3)_3N$

L= тетрагидрофуран или трифенифосфин.

Строение борного остова $B_{11}H_{12}^{3-}$ можно представить в форме икосаэдра без одной вершины, причём над открытой пентагональной гранью находится мостиковый протон (рис. 26). При нагревании суспензии $\{Li[(C_6H_5)_3P]_x\}B_{11}H_{12}$ выше 80^0C легко осаждается $[Li(thp)_3]_2B_{11}H_{11}$. Эти пути можно использовать для синтеза аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$:

$B_{11}H_{12}^{3-} \rightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + H^-$

$B_{11}H_{13}^{2-} \rightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + H_2$

$B_{11}H_{13}L \rightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + 2H^+ + L$

$B_{12}H_{13}^-$. Исследование процессов паротонирования икосаэдрического аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в различных условиях показало, что этот анион не образует заметно устойчивых протонированных форм, и в этом его принципиальное отличие от анионов $B_6H_6^{2-}$ - $B_{10}H_{10}^{2-}$. Способность анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ к присоединению протона изучали по его реакции на воздействие сильной трифторуксусной кислоты в ряде органических растворителей: ацетон, ацетонитрил, диэтиловый эфир [1, 2, 4, 11, 15, 24, 43, 60, 76-81]. Так, в диэтиловом эфире (в отличие от других растворителей) в присутствии CF_3COOH соль $Li_2B_{12}H_{12}$ растворяется полностью, причём $^{11}B\{^1H\}$ЯМР и ^{11}ВЯМР спектры показывают на наличие в растворах новой формы значительно отличающихся от спектров в $B_{12}H_{12}^{2-}$: сигнал от исходной формы $B_{12}H_{12}^{2-}$ (δ=-11,84 м.д.) исчезает, и появляются новые сигналы с δ_1=7,50; δ_2=6,10; δ_3=-13,31; δ_4=-16,84; δ_5=-17,52 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1_1:1_2:1_3:1_4:1_5=1:1 (1 гр.):20 (II гр.): 1:1 (III гр.). Процесс образования $B_{12}H_{13}^-$ зависит от концентрации CF_3COOH (в ацетоне) и времени реакции (рис. 5.5.25) [25].

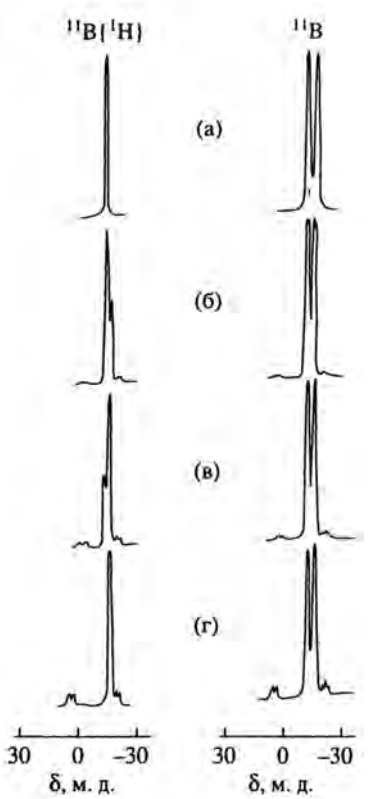


Рис. 5.5.25. Спектры ЯМР раствора $Li_2B_{12}H_{12}$ при τ = 0 *(а)*, 60 *(б)*, 120 *(в)*, 180 мин *(г)*.

В отличие от $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$, образующихся мгновенно при добавлении очень малого количества кислоты и обратимых, протонирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ протекает очень медленно и необратимо. Даже при подщелачивании кислых растворов с $B_{12}H_{12}^{2-}$ не удаётся вернуться к исходному аниону $B_{12}H_{12}^{2-}$.

При исследовании конечного состава протонированной формы установлено, что в результате образуется димер $B_{24}H_{23}^{3-}$ [1, 43, 77, 78] известный ранее, но полученный электрохимическим путём [76]. Образование димера (с учётом теоретических расчётов) можно представить в виде схемы [43]:

$B_{12}H_{12}^{2-} + H^+ \rightarrow [B_{12}H_{13}^-]$
$[B_{12}H_{13}^-] \rightarrow [B_{12}H_{11}^-] + H_2\uparrow$
} Короткоживущие интермедиаты
$[B_{12}H_{11}^-] + B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{24}H_{23}^{3-}$

В [86] приведена другая схема:

$$B_{12}H_{12}^{2-} + H^+ \rightarrow [B_{12}H_{13}^-]\,[B_{12}H_{13}^-] \rightarrow H_2 + [B_{12}H_{11}^-]\,[B_{12}H_{11}^-] + B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{24}H_{23}^{3-}$$

Следует отметить, что между $B_{12}H_{13}^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{12}H_{11}^- + H_2$ определены небольшие энергетические различия ~3 ккал [23], и поэтому, если $B_{12}H_{13}^-$ существует в растворе, то он малоустойчив. Димер $B_{24}H_{23}^{3-}$ осаждается в форме $Cs_3B_{24}H_{23}$ при прибавлении трифторацетата цезия к раствору $B_{12}H_{12}^{2-}$ в трифторуксусной кислоте. Анион $B_{24}H_{23}^{3-}$ впервые был получен при элек-

трохимическом окислении $B_{12}H_{12}^{2-}$ в ацетонитриле [79]. Процесс окисления соответствовал одноэлектронному окислению по схеме:

$$2\ B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{24}H_{23}^{3-} + H^+ + 2e$$

Продукт был выделен в форме тетраэтиламмониевой соли $[(C_2H_5)_4N]_3B_{24}H_{23}$. В образовавшемся димере два икосаэдра $B_{12}H_{11}$ соединяются друг с другом мостиковой связью B-H-B (рис. 5.5.26).

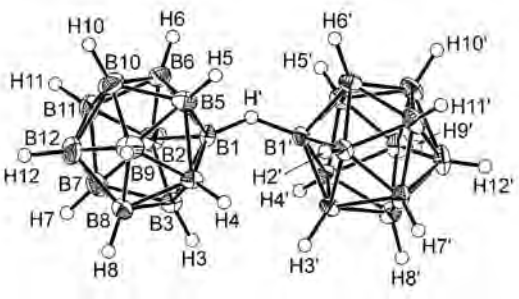


Рис. 5.5.26. Строение аниона $B_{24}H_{23}^{3-}$.

Это однозначно доказывается данными ^{11}B-ЯМР- и ИК спектров. Так, ИК-спектр $Cs_3B_{24}H_{23}$ (рис. 5.5.27) отличается от ИК-спектра $Cs_2B_{12}H_{12}$ наличием полосы поглощения при 2250 см$^{-1}$, которая характерна для мостиковых связей B-H-B.

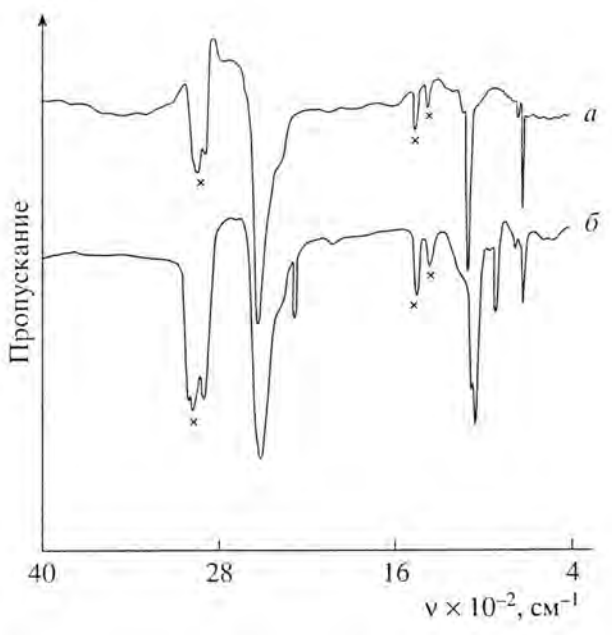


Рис. 5.5.27. ИК спектры $Cs_2B_{12}H_{12}$ *(а)* и $Cs_3B_{24}H_{23}$ *(б)*.

Области полос поглощения, отвечающих колебаниям борного остова, также претерпевают изменения: полоса 1080 см$^{-1}$в $B_{12}H_{12}^{2-}$ в спектре $B_{24}H_{23}^{3-}$ смещается в длинноволновую область на 30-50 см$^{-1}$ и расщепляется, а при 900 см$^{-1}$ появляется новая полоса, характерная для колебаний связей борного остова димерного аниона. Полоса при 2480 см$^{-1}$, отвечающая колебаниям B-H связей, присутствует как в спектре $B_{12}H_{12}^{2-}$, так и в спектре $B_{24}H_{23}^{3-}$. Наличие в $B_{24}H_{23}^{3-}$ асимметричного водородного мостика B-H-B приводит к трём группам сигналов в ^{11}B-ЯМР спектре $B_{24}H_{23}^{3-}$ с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 (I гр.):5:5:5:5 (II гр.):1:1 (III гр.). Сигналы расположены в направлении возрастания силы поля. Группы сигналов I и III возникают от атомов бора, соединённых мостиковым водородом, и от противолежащих им атомов бора в остове. Сигналы в спектрах ^{11}B-ЯМР от атомов бора, связанных с *экзо*-полиэдрическим мостиковым водородом, в отличие от сигналов атомов бора, связанных с концевыми атомами водорода, не расщепляются в симметричный дублет, что позволяет отнести сигналы группы 1, расположенные в слабом поле, к атомам бора, связанным с мостиковым водородом.

Вторая группа сигналов в ^{11}B-ЯМР спектрах $B_{24}H_{23}^{3-}$ должна отражать наличие в её структуре 4-х неэквивалентных поясов, каждый из которых состоит из 5-ти равноценных атомов бора. В действительности, II группа сигналов в реальном спектре не разрешается в четыре сигнала равной интенсивности. Отличие реальных ^{11}B-ЯМР спектров $B_{24}H_{23}^{3-}$ от идеализированного, заключающееся в вырождении неэквивалентных поясов атомов бора, можно объяснить двумя факторами: 1) обменом мостикового водорода с протонами среды, протекающим в кислом растворе и 2) подвижностью самого мостикового водорода, способного колебаться в пределах B-H-B-связи. Кроме того, анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ является пространственноароматической системой с равномерным и симметричным распределением электронной плотности по борному остову, и любое нарушение этой симметричности будет компенсироваться за счёт присущей ему делокализации электронной плотности. Поэтому ожидаемый ^{11}B-ЯМР спектр $B_{24}H_{23}^{3-}$ было бы правильно представить в виде III групп сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1(1гр.):10:10(IIгр.):1:1 (III гр.). Именно такой спектр наблюдался после подщелачивания кислых растворов солей $B_{24}H_{23}^{3-}$. Таким образом, анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ реагирует на воздействие протона совершенно иным образом, чем другие полиэдрические анионы. Формально процесс протонирования $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно представить как исключение из рассмотрения 2-х АО двух атомов водорода и 2-х электронов, причём эти два атома водорода, два электрона, а также две АО двух атомов бора и два электрона в исходном $B_{12}H_{12}^{2-}$ участвуют в образовании двух обычных 2-центровых связей, которые рассматриваются отдельно от многоцентровых связей остова. Исключение 2-х АО и 2-х электронов и присоединение протона приводит к образованию многоцентровой связи. Тогда количество пар электронов в многоцентровой системе $B_{24}H_{23}^{3-}$ равно (26+26+2)/2=27, а количество связей - 30+30+2=62; отсюда средний порядок связи 0,435. Таким образом, «насыщенная» система с предельной электронодефицитностью $B_{12}H_{12}^{2-}$ реагирует на действие протона не повышением электронодефицитности, а уменьшени-

ем её, и анион $B_{24}H_{23}^{3-}$ уже можно рассматривать как потенциальный донор электронов или как потенциальный лиганд. Донорная способность анионов $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12), таким образом, уменьшается от низшего члена этой серии $B_6H_6^{2-}$ к высокому – $B_{12}H_{12}^{2-}$, что хорошо демонстрируется таблицей 5.5.1. Несмотря на кажущийся парадокс – донорные свойства электронодефицитных структур, эти анионы образуют широкий класс координационных соединений, что будет обсуждаться в соответствующем разделе монографии.

ЛИТЕРАТУРА к разделу 5.5

1. *Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев,* Химия неорганических гидридов, М. Наука, с. 5-42, 1990.
2. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин, К.А. Солнцев,* Химия неорганических гидридов, М. Наука, с. 43-66, 1990.
3. *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев,* «Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры», М. Наука,с. 315–324. 2009
4. *P.A. Wegner, D.M. Adams, F.J. Callaretta et al,* JACS, vol. 95, p. 7513, 1973.
5. *M.F. Hawthorne, I.J. Marunkel, C.B. Knobler,* JACS, vol. 114, p. 4427, 1992.
6. *В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Докл. АН СССР, т. 301, с. 1396, 1988.
7. *К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина и др.* Журн. неорган. химии, т. 49, с. 221, 2004.
8. *Н.А. Жукова, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 30, с. 23, 1985.
9. *A.M. Mebel, P.R. von Schleyer, K. Najafian, O.P. Charkin,* Inorg. Chem., vol. 37, p. 1693, 1998.
10. *K. Wode,* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., vol. 18, p 1, 1976.
11. *A.M. Mebel, K. Najafian, O.P. Charkin, P.R. von Schleyer,* J. Mol. Struct. (Theochem), vol. 461-462, p. 187, 1999.
12. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 34, с. 282, 1989.
13. *S.G. Shore, J. Krause-Bauer et al,* X Intern. Conf. Boron Chemistry, Durham, p.11, 1999.
14. *В.К. Кочнев, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 59, с. 1512, 2014.
15. *И.Ю. Кузнецов, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Докл. АН СССР, т. 295, с. 138, 1987.
16. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 1685, 1988.
17. *T. Whelan, P. Brint,* J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 81, p. 267, 1985.
18. *Fl. Schlüter, T. Bernhardt,* Inorg. Chem., vol. 50, p. 2580, 2011.
19. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 34, с. 1435, 1989.
20. *К.А. Солнцев, А.М. Мебель, Н.А. Вотинова,* Журн. неорган. химии, т. 18, с. 430, 1992.
21. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 33, с. 2263, 1988.
22. *V.K. Kochnev, N.T, Kuznetsov,* Comput and Theoret. Chem. vol. 77, p. 1075, 2016.
23. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 34, с. 1444, 1989.
24. *V.K. Kochnev, V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, L.V. Goeva, N.T, Kuznetsov,* Comput and Theoret. Chem. vol. 16, p. 1042, 2016.
25. *В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, Н.В. Дуденков и др.,* Координац. химия, т. 24, с. 905, 1998.
26. *P.Brint, E.F. Healy, T.R. Spalding, T.J. Whelan,* J. Chem. Soc. Dalton Trans. p.2515, 1981.
27. *R.L. DeKock, Jasperse,* Inorg. Chem., vol. 22, p. 3843, 1983
28. *В.Н. Пономарев, К.А. Солнцев, В.Н. Мустяца, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т. 18, с. 372, 1993.

29. *A.M. Mebel, O.P. Charkin, P.v.R. Schleyer,* Inorg. Chem., vol. 32, p. 469, 1993.
30. *В.К. Кочнев, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 59, с. 1268, 2014.
31. *M. Bühl, A.M. Mebel, O.P. Charkin, P.v.R. Schleyer,* Inorg. Chem., vol. 31, p. 3769, 1992.
32. *K. Yu. Zhizhin, A.P. Zhdanov, N.T. Kuznetsov, Russ.* J. Inorg. Chem., vol. 55, p. 2089, 2010.
33. *M.L. McKee, M. Bühl, O.P. Charkin, P.v.R. Schleyer,* Inorg. Chem., vol. 32, p. 4549, 1993.
34. *M.J.S. Dewar, M.L. McKee,* Inorg. Chem., vol. 17, p. 1569, 1978.
35. *D.A. Dixon, D.A. Kleter, T.A. Halger et al,* JACS, vol. 99, p. 6226, 1977.
36. *А.М. Мебель, О.П. Чаркин,* Ж. структур. химии, т.30, с. 7, 1989.
37. *M.L. McKee, W.N. Lipscomb,* Inorg. Chem., vol. 20, p. 4148, 1981.
38. *Н.Т. Кузнецов, В.Н. Мустяца, К.А. Солнцев и др.,* Тезисы докл. VI Всесоюз. совещания по химии неводных растворов неорган. и комплексных соединений, М. с. 56, 1987.
39. *Л.И. Очертянова, В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин и др.,* Неорган. материалы, т. 40, с. 188, 2004.
40. *В.Н. Пономарев, К.А. Солнцев, В.Н. Мустяца, Н.Т. Кузнецов,* Координац. химия, т.17, с. 640, 1992.
41. *В.Н. Мустяца, К.А. Солнцев, С.Г. Сахаров, Н.Т. Кузнецов,* Докл. АН, т. 358, с. 68, 1998.
42. *В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, Л.В. Гоева и др.,* Координац. химия, т. 27, с. 662, 2000.
43. *В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, И.В. Дуденков и др.,* Координац. химия, т. 24, с. 896, 1998.
44. *И.Н. Полякова, В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов,* Кристаллография, т. 49, с. 855, 2004.
45. *E.L.Muetterties, J.E. Balthis, T.T. Chia et al,* Inorg. Chem., vol. 3, p. 404, 1964.
46. *K. Wode,* Electron, Defecit Compounds, L., Nelson, 1971.
47. *W.Y. Wen, C.W.L. Chen,* J. Chem. Eng. Data, vol. 20, p. 384, 1975
48. *Д.М. Винницкий, В.П. Лагун, К.А. Солнцев и др.,* Координац. химия, т. 11, с. 1504, 1985.
49. *Д.М. Винницкий, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов, Л.В. Гоева,* Журн. неорган. химии, т. 31, с. 2326, 1986.
50. *В.И. Привалов, В.П. Тарасов, М.А. Меладзе и др.,* Журн. неорган. химии, т. 31, с. 1113, 1986.
51. *K. Hoffmann, M.H. Prosenc, B.R. Albert,* Chem. Commun., p. 3097, 2007.
52. *В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Докл. АН СССР, т. 301, с. 1396, 1996.
53. *L.J. Guggenberger,* Inorg. Chem., vol. 7, p. 2260, 1968.
54. *N.T. Kuznetsov, K.A. Solntsev, D.M. Vinitsky, I.Yu. Kuznetsov,* VI Intern. Meeting on Boron Chemistry Czechoslovakia, p.56, 1987.
55. *Д.М. Винницкий, Т.В. Резвова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов,* Химия и технология неорган. соединений бора. Тезисы VI Всесоюзного совещания, Рига, с. 38-40, 1987.
56. *И.Ю. Кузнецов, Д.М. Винницкий, К.А. Солнцев; Н.Т. Кузнецов, Л.А. Бутман,* Докл. АН СССР, т. 285, с. 873, 1985;
57. *В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.А. Солнцев и др.,* Тезисы докл. IV Всесоюз. совещания по химии неорган. гидридов, Душанбе, с. 27, 1987.
58. *W. Preetz, A. Heinric, J Thesing,* Z. Naturforsch, bd. 43b, s. 1319, 1988.

59. *A. Heinrich, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 43b, s. 1327, 1988.
60. *A. Heinrich, W. Preetz, H.C. Marsmann,* Z. Naturforsch, bd. 43b, s. 1647, 1988.
61. *A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 50b, s. 1030, 1995.
62. *M.M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann,* JACS, vol. 1260, p. 13119, 2009.
63. *W. Preetz, J. Fritze,* Z. Naturforsch, bd. 42b, s. 282, 1987.
64. *Fritze, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 42b, s. 293, 1987.
65. *W. Preetz, G. Peters, Eur.* J. Inorg. Chem., p. 1831, 1999.
66. *C. Nachtigal, B. Stener, W. Preetz,* Chem. Ber., bd. 129, s. 1531, 1996.
67. *B. Stener, S. Zander, W. Preetz,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 624, s. 1829, 1998.
68. *A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 50b, s. 11, 1995; bd. 50b, s. 781, 1995; bd. 50b, s. 767, 1995.
69. *J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 50b, s. 772, 1995.
70. *A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 49b, s. 471, 1994.
71. *J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 50b, s. 1025, 1995.
72. *A. Franken, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 49b, s. 1267, 1994.
73. *B. Stener, G. Peters, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 70, s. 4711, 1999.
74. *W. Lübbe, W. Preetz,* Z. Naturforsch, bd. 51b, s. 545, 1996.
75. *R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb,* J. Chem. Phys., vol. 37, p. 1779, 1962.
76. *R.J. Wiersema, R.l. Middangh,* Inorg. Chem., vol. 8, p. 2074, 1969.
77. *P. Paetzold, H. Bettinger, O.Z. Volkov,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 633(5-6), s. 846, 2007.
78. *O.Z. Volkov, Ch. Hu, U. Kolle, P. Paetzold, Z.* Anor. Allgem. Chem., bd. 631(10), s. 1909, 2005.
79. *O.Z. Volkov, P. Paetzold, Ch. Hu,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 632(6), s. 945, 2006.
80. *D.A. Kleier, D.A. Dixon, W.N. Lipscomb,* J. Inorg. Chem., vol. 17, p. 166, 1978.
81. *P.W. Dirk, Paetzold, K. Rodacki,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 627, s. 166. 1978.
82. *Р. Бейдер, Атомы в молекулах,* Квантовая теория, М. Мир, 2001.
83. *Н.Ф. Степанов,* Квантовая механика и квантовая химия, М.
84. *В.К. Кочнев, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов,* Журн. неорган. химии, т. 59, с. 917, 2014.
85. *S.G. Shore, J. Krause-Bauer, A. Bridges et al,* IMEBORON-X, Durham, UK, 11-15.07.1999, Pb-17, p. 162.
86. *O.Z. Volkov, W. Dirk, V. Englert, P. Paetzold,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 625, s. 1193, 1999.
87. *O.Z. Volkov, K. Radacki, P. Paetzold, X. Zheng,* Z. Anor. Allgem. Chem., bd. 627, s. 1185, 2001.
88. *O.Z. Volkov, P. Paetzold,* J. Organomett. Chem., vol. 680, p. 301, 2003.

Глава 6
Проблемы практического применения бороводордых анионов $B_nH_n^{2-}$ и их производных

Из истории химии бора очевидно, что интерес к данной ветви химической науки зависит от увеличение областей практического применения этих соединений [1, 2]. С момента открытия первых боранов А. Штоком в 1912 г. и до середины XX века бороводороды привлекали исследователей необычными строением и свойствами, однако интерес был исключительно академическим.

Первая волна интенсивного развития химии бора связана с использованием борогидрида урана для разделения урановых изотопов. Впоследствии были разработаны более эффективные методы, и поддержка исследований в области боранов была уменьшена, стоит отметить, что главными достижениями этого периода явились крупномасштабные производства борогидрида натрия и диборана [1].

1946 год можно считать началом второй волны развития химии бороводородов. Предложенные составы ракетного топлива на основе пентаборана-9 [B_5H_9] и декаборана-14 [$B_{10}H_{14}$] обладали высокой энергоемкостью, но не нашли широкого распространения ввиду возникающих сопутствующих технических проблем. Тем не менее, колоссальные усилия более 2000 химиков позволили создать твердую основу для будущих исследований в химии боранов, так, были определены структуры бороводородов, разработаны экономичные методы синтеза, изучены химические свойства [1].

На третьем этапе развития химии соединеий бора, в 70-80 гг XX века, основной упор делается на высокой энергоемкости: использование в качестве добавок в высококалорийном ракетном топливе [3], в пиротехнике и во взрывном деле в качестве инициаторов горения [4]. Также было предложено использовать высокую нейтронопоглощающую способность соединений бора для создания прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий [5] и нейтронозащитных тканей [5, 6]. Специфические свойства полигалогензамещённых производных *клозо*-дека- и додекаборатного анионов нашли свое применение в качестве добавок для электрохимических источников тока [7]. Было предложено использовать некоторые соединения для получения карбида бора, боридов титана, ниобия, молибдена, вольфрама, кобальта, магния, бериллия [8], бороводороды используются в качестве инициатора полимеризации виниловых эфиров, а также как секвестрирующий агент для тяжёлых металлов [9].

В настоящее время многие направления применения гидридов бора потеряли свою актуальность из-за дороговизны внедрения, токсичности или технической сложности. В данном разделе мы остановимся на нескольких аспектах применения полиэдрических бороводородов, которые оказались наиболее близки к реализации на практике.

6.1 Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ)

Бор-нейтронозахватная терапия является перспективным направлением в лечении злокачественных новообразований [10–12]. При этом *клозо*-бороводороды можно рассматривать в качестве потенциальных борсодержащих препаратов ввиду высокого содержания бора, а также достаточно низкой токсичности [13–17]. Значения LD_{50} для $Na_2[B_{10}H_{10}]$ и $Na_2[B_{12}H_{12}]$, вводимых крысам перорально, составляют около 7,5 г/кг массы тела [12, 18]. Низкомолекулярные соединения бора после введения накапливаются в крови столь же концентрированно как и в опухоли, и проявляют высокую токсичность. По этой причине препараты первого поколения (производные борной кислоты) не отвечали требованиям предъявлемым к препаратам для БНЗТ [19]. *Клозо*-бороводороды обладают значительно более высокой концентрацией бора , что позволяет вводить в организм меньшие количества соединения и концентрировать его в пораженных опухолью тканях. Так, известным препаратом, прошедшим клинические испытания, является меркаптоундекагидрододекаборат натрия $Na_2B_{12}H_{11}SH$ (BSH) [20], который относят ко второму поколению соединений бора [19]. Однако, основной проблемой этого соединения является отсутствие возможности преодолевать гематоэнцефалический барьер, а также оно не обладает высокой селективностью накопления. Данное вещество может существовать в виде димера [21], однако положительный эффект в виде увеличивающегося числа атомов бора полностью нивелируется его высокой токсичностью.

Клозо-боратные анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [22–25], способны неспецифично присоединять различные белки плазмы и другие биополимеры [26]. Основным методом модификации *клозо*-боратных анионов является присоединение к ним частиц, входящих в состав клеточных органелл, или молекул, участвующих в жизнедеятельности опухолевых клеток [27, 28]. Так, например, замещение гидрид-иона на нуклеотиды приводит к образованию соединений, которые можно рассматривать как прекурсоры новых нуклеиновых кислот [29].

Важнейшими молекулами в работе организма являются аминокислоты из которых состоят молекулы белка. Интегрированные в такие молекулы боросодержащие соединения представляют очень высокий интерес в области БНЗТ, так как опухолевые клетки быстро пролиферируют и нуждаются в «строительных материалах», которыми являются аминокислоты [19, 30, 31]. Не стоит упускать и тот факт, что одним из двух борсодержащих препаратов, успешно прошедших клинические испытания, является 4-дигидроксиборилфенилаланин (БФА). (рис. 6.1.1).

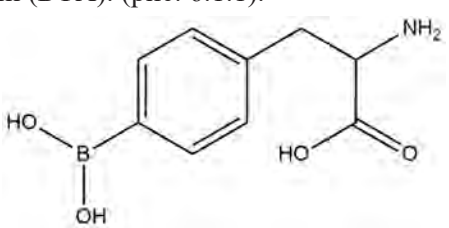


Рис. 6.1.1. Строение 4-дигидроксиборилфенилаланина

Кроме того, аминокислоты проявляют специфичность в связывании с другими молекулами, в том числе белка, что также может положительно сказываться на накоплении борсодержащих препаратов непосредственно в опухоли (рис. 6.1.2).

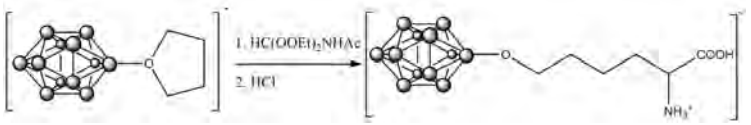


Рис. 6.1.2. Синтез боросодержащих аминокислот

Основываясь на том, что успешно проявивший себя в клинических испытаниях BSH имеет в своем составе тиольную группу, предположили, что через неё можно присоединить к аниону различные липофильные группы, так как в последних успешно реализуется дисульфидная связь. Опыты показали, что дисульфидная форма лучше накапливается в опухоли, чем меркапто, однако является более токсичной [32, 33]. Взаимодействие $[B_{12}H_{12}SH]^{2-}$ с различными органическими дисульфидами позволяет получить смешанные дисульфиды и эффективные агенты для борирования белков. Например, с помощью N-сукцинимидил-3-(*клозо*-додекаборанилдитио)пропионата было введено до 1300 атомов B на одну молекулу моноклонального антитела 12-1A, селективно взаимодействующего с клетками карциномы человека [34].

Превращение нормальной клетки в злокачественную часто приводит к изменению состава клеточной поверхности и обычно сопровождается гиперэкспрессией некоторых лектинов. Присоединение фрагмента бора к олигосахаридному лиганду приведёт к получению борсодержащих лектинов (рис. 6.1.3) [35–39]. Такие соединения имеют очень хорошую растворимость в воде и могут накапливаться непосредственно в опухоли, поэтому являются перспективными препаратами для БНЗТ. Другие типы полимеров, которые можно использовать в качестве носителей бора, включают декстраны, полимеры глюкозы, состоящие в основном из линейной α1,6-глюкозидной связи с некоторой степенью разветвления за счёт 1,3-связи. Описано несколько примеров связывания $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ с модифицированными производными декстрана [40–43].

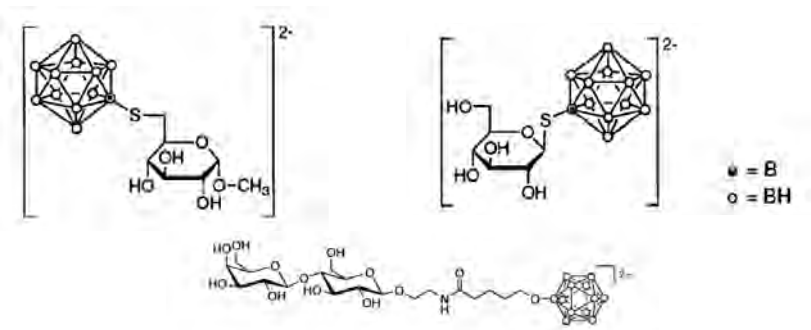
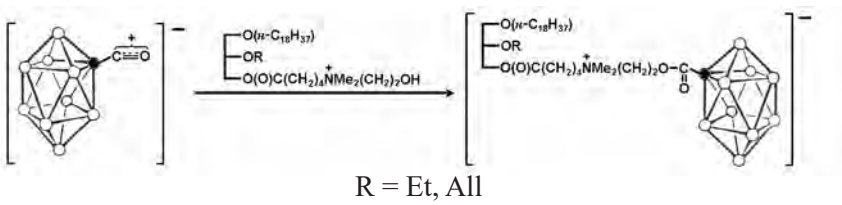


Рис. 6.1.3. Борсодержащие углеводы.

У фосфоросодержащих производных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ есть также высокий потенциал для применения в БНЗТ. Например, обнаружено, что соединения, содержащие изотоп ^{32}P, очень хорошо накапливаются и сохраняются в опухолях [44]. Однако исследования были прекращены ввиду высокой токсичности производных.

Перспективными присоединяющимися группами можно считать глицеролипиды алкильного типа, которые содержат гидроксильную группу в полярном домене: rac–N–{5–[(2–этилокси–3–октадецилокси)проп–1–ил]оксипентаноил}–N,N–диметил–N–(β–гидрокси-этил)аммоний иодид и rac–N–{5–[(2–аллилокси–3–октадецилокси)проп–1–ил]оксипентаноил}–N,N – диметил–N–(β–гидрокси-этил)аммоний иодид [45]. Такие положительно заряженные заместители обеспечивают доставку бора в клетки [46], создавая минимально необходимую концентрацию. Кроме того, эти соединения очень устойчивы и в водных растворах, и в органических растворителях.

Взаимодействие карбонил-*клозо*-боратных анионов $[B_{10}H_9(CO)]^-$ с положительно заряженными липидами алкильного типа с простыми эфирными связями позволяет получить биологически активные производные, в которых реализуется пространственное разделение зарядов (рис. 6.1.4):



R = Et, All

Рис. 6.1.4. Биологически активные производные *клозо*-декаборатного аниона с липидной транспортной группой.

Фосфолипиды являются обычными компонентами липидного бислоя липосом, и было доказано, что они являются эффективными «якорями» для соединений бора [47–49]. Холестерин - ещё один важный компонент клеточной мембраны млекопитающих и большинства липосомальных препаратов. Следовательно, разработка производных холестерина, содержащих *клозо*-додекаборат [50, 51] (рис. 6.1.5), потенциально является эффективным подходом к доставке бора в злокачественные клетки как через липосомы, так и через липопротеины низкой плотности.

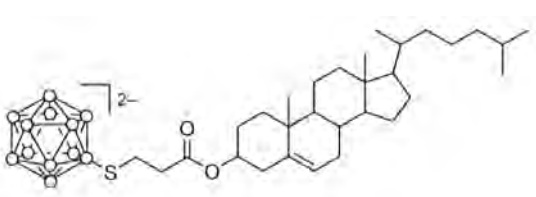


Рис.6.1.5. Строение борсодержащего холестерина.

Использование замещённых *клозо*-декаборатов с тиольными пендантными группами позволяет синтезировать модифицированные клатрохелаты (рис 6.1.6). Например, клатрохелат железа (II).

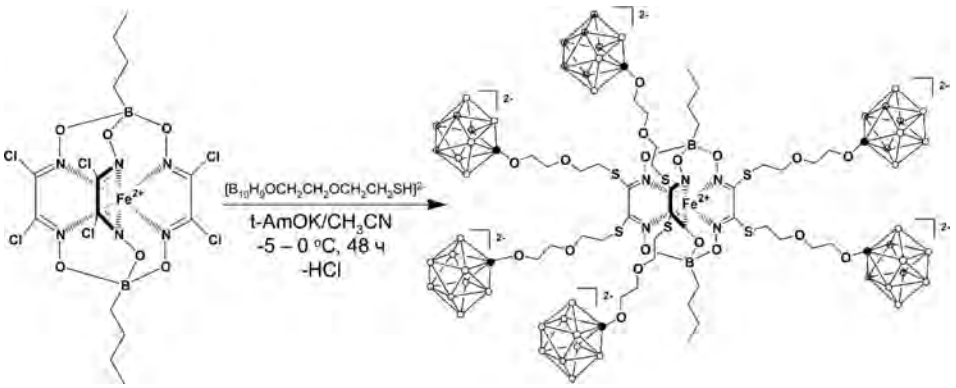


Рис. 6.1.6. Синтез клатрохелата железа(II).

Такие соединения содержат большое количество бора, при этом являются устойчивыми и способны избирательно и безопасно обеспечить доставку бора в клетку его и накопление, что обеспечивает одно из ключевых условий для препаратов для БНЗТ. В [133] исследованы инкапсулированные в липосомах *клозо*-додекаборатного спермидиния в качестве эффективных препаратов для БНЗТ (спермидиний-полиамин состава $C_7H_{19}N_3$). Для инкапсулирования были выбраны $Na_2B_{12}H_{11}SH$, $Na_2B_{12}H_{12}$, $Na_2B_{12}H_{11}OH$ и $Na_2B_{12}H_{11}NH_2$. Противоион сперминий (spd) был эффективен не только как препарат с высоким содержанием бора, но и как хороший транспорт бора к опухоли.

Перспективными соединениями для БНЗ терапии являются производные полностью гидроксилированного аниона $B_{12}(OH)_{12}^{2-}$ [133а-г]. Так, *клозо*-анион $[B_{12}(OH)_{11}NH_3]^-$ использован для синтеза молекул карбоплатина – эффективного онко-препарата. *Клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ используется как контрастный агент для МРТ [170, 171]; прививание азида к *клозо*-$B_{12}(OH)_{12}^{2-}$ методом click-химии позволяет получить комплекс с $12Gd^{3+}$.

В молекуле [*клозо*-$B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ объединены три различные функциональные группы для создания закрытой системы доставки лекарств [132г]. Одиннадцать B-H вершин борного кластера [*клозо*-$B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ привиты с одинаковыми антимолярийными препаратами хлорамбуцила и присоединены к «транспортёру» –глюкозамину. Двенадцатая вершина икосаэдра использована для связи с флуоресцентным визуализирующим зондом. Присутствие многократных глюкозидных фрагментов, полученных из икосаэдрических *клозо*-$[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$, обеспечивает монодисперсность и высокую растворимость, обеспечивая тем самым эффективность терапевтических препаратов. Эта модель комплекса *клозо*-$[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ имеет большой потенциал для селективной доставки терапевтических препаратов к повреждённым тканям.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) стала клинически применяемым методом бимодальной терапии рака, где используются порфирины или род-

ственные макроциклы, которые облучают красным лазерным светом, чтобы сформировать высокоцитотоксичные субстраты (например, синглетный кислород, супероксидные анионы, гидроксильные радикалы), что вызывает необратимое разрушение оопухолевых клеток, где используются порфирины или родственные макроциклы, которые облучают красным лазерным светом, чтобы сформировать высокоцитотоксичные субстраты (например, синглетный кислород, супероксидные анионы, гидроксильные радикалы), что вызывает необратимое разрушение опухолевых клеток. Это вызвало интерес к синтезу борированных порфиринов в качестве возможных агентов БНЗТ и двойных сенсибилизаторов БНЗТ/ФДТ (рис. 6.1.7) [18, 52].

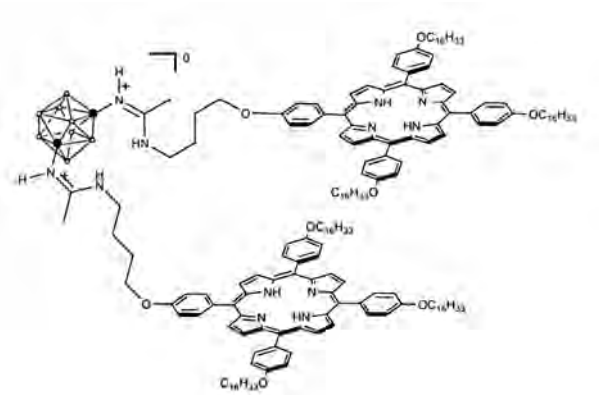


Рис. 6.1.7. Строение одного из борированных порфиринов.

Клозо-бороводороды могут выступать в качестве препаратов не только в БНЗТ. Например, одним из перспективных направлений является использование *клозо*-додекаборат-аниона с радиоактивной галогенной меткой в радиодиагностике. Такая метка позволяет облегчить изучение распределения препаратов на основе *клозо*-додекаборат-аниона в организме и исследовать его фармакокинетику [53]. Одним из важных преимуществ *клозо*-боратных анионов – носителей радиогалогенных меток – является отсутствие ферментных систем, которые способны отрывать галоген от борного остова. Также помеченные галогензамещенные соединения применимы для гамма-сцинтиллографии и фотонной эмиссионной компьютерной томографии (^{123}I), позитронэмиссионной томографии (^{18}F, ^{75}Br, ^{124}I). Мечение *клозо*-додекаборат-аниона и биоконьюгатов на его основе радиоизотопами Br и I [41] подробно исследовано. Установлены условия, способствующие избирательному введению радиогалогеной метки в *клозо*-декаборатный остов и тирозиновые фрагменты полипептидов, изучена фармакокинетика полученных соединений. Показано, что помеченное ^{125}I 4-иотиоцианатобензиламинопроизводное *клозо*-додекаборат-аниона может быть использовано для пометки белков. Исследовано также мечение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ астатом-211. [54]

Клозо-бороводороды также могут использоваться и в области рентгенодиагностики. Применяющиеся в настоящее время в клинической

практике иодосодержащие рентгеноконтрастные препараты представляют собой производные иодбензолов. Рост содержания иода в рентгеноконтрастных препаратах с 28.7 до 37.5% приводит к двукратному увеличению контрастности. В этом отношении *клозо*-додекаборат-анион, обладающий хорошей растворимостью и возможностью замещения до 12 атомов Н атомами иода, может стать основой для создания нового поколения рентгеноконтрастных препаратов, содержащих до 65-85 массовых процентов атомов иода [55–57].

6.2 Противомикробная активность

Как было сказано ранее, основной областью медицинского применения *клозо*-боратных анионов является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ). Однако в настоящее время развиваются и другие области возможного использования, связанные с противомикробной и противовирусной активностью. Появление микроорганизмов с множественной лекарственной устойчивостью, вызывающих опасные для жизни инфекции, в сочетании с медленным открытием новых антибиотиков представляет серьёзную угрозу для здоровья населения. Кластерные анионы бора могут выступать перспективными платформами для получения препаратов с выраженной антимикробной или антивирусной активностью.

Наступление эпохи резистентности показало необходимость выявления новых классов антибиотиков для защиты достижений современной медицины. Для таких целей необходимо искать новые потенциальные лекарственные препараты из всего спектра химических соединений. В данном разделе будет описана антимикробная активность производных кластерных соединений бора: неорганических, абиотических соединений, элементный состав, структура и свойства которых резко отличаются от свойств органических соединений, используемых в качестве антибиотиков (рис. 6.2.1) [58–60]. Использование соединений, воздействию которых микроорганизмы никогда не подвергались и которые могут взаимодействовать с компонентами биологических систем по механизмам, отличным от механизмов органических соединений, позволяет выявить эффективные противомикробные средства против инфекций, вызванных возбудителями, устойчивыми к традиционным антибиотикам. Кроме того, микроорганизмы с меньшей вероятностью выработают устойчивость к таким «чужеродным» соединениям. Таким образом, производные кластерных соединений бора имеют ряд преимуществ перед обычными антибиотиками [61–64].

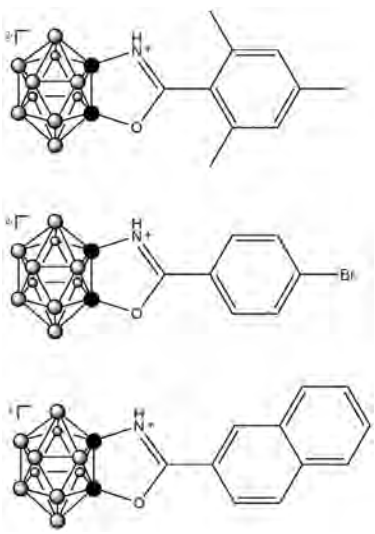


Рис. 6.2.1. Строение потенциальных антибактериальных препаратов.

Производные додекаборатамидина и дибораоксазола, которые можно рассматривать как 3D-аналоги бензоксазолов, исследовали на предмет их антимикробной активности [58, 65–67].

Активность этих соединений тестировали против грамотрицательных (*Neisseria gonorrhoeae*) и грамположительных (*S. aureus и E. faecalis*) бактерий. Диборгетероциклы проявляли высокую и специфическую активность в отношении N. *gonorrhoeae*, но низкую активность в отношении грамположительных бактерий. Чтобы определить влияние додекаборатного остова на антимикробную активность, проводили сравнение органических аналогов с фенильным кольцом вместо кластерного фрагмента. Только соединение, содержащее мезитильное кольцо, показало активность, тогда как все другие органические соединения были неактивны, что указывает на то, что додекаборатный остов вносит вклад в антибактериальную активность.

6.3 Противовирусная активность

Грипп является инфекционным заболеванием дыхательной системы, этиологически связанным с вирусом гриппа, который принадлежит к семейству Ortomyxoviridae и представлен 5 родами, три из которых составляют вирусы гриппа А, В и С [68–70]. Вирус гриппа А на протяжении последнего столетия был причиной как пандемий (1918 г. – «испанка», 1957 г. – «азиатский грипп», 1968 г. – «гонконгский грипп» и 2009 г. – «мексиканский грипп»), так и эпидемий высокой интенсивности (1977 г. – «русский» грипп).

Конденсирование биомолекул с кластерными анионами бора приводит к резкому изменению гидрофильных и липофильных свойств. *Клозо*-декаборатные и *клозо*-додекаборатные анионы проявляют гидрофильные свойства, тогда как дикарбододекаборан проявляет ярко выраженный гидрофобный характер, что даст возможность карборансодержащим биомолекулам эффективно связываться с гидрофобными областями протеинов [71]. Создание биомолекул, содержащих кластерные анионы бора, позволяет добиться in vitro повышенной стабильности полученных соединений [72, 73]. Существует несколько общих подходов к созданию биологически активных соединений на основе кластеров бора. В первом методе кластер используется в качестве заместителя, при этом основной каркас биомолекулы остается неизменным. Второй подход основан на создании аналогов биологически активных веществ, в которых структурный элемент исходного соединения, в частности адамантиновый остаток, заменяется на борный кластер.

Известно большое количество карборановых аналогов разнообразных стероидных соединений [74]. Как было уже указано, введение в биомолекулу карборанового фрагмента позволяет сильно увеличивать её гидрофобность, что приводит к усилению биологической активности таких соединений. В настоящее время синтезированы боросодержащие аналоги 17-эстрадиола, 4,5-2Н-дигидротестостерона и холестерина [75].

Ещё одной областью применения соединений на основе кластерных анионов бора является создание биоконъюгатов на основе карбоборанильных фосфонатов [76]. Существует два подхода к синтезу подобных биомолекул: создание соединений, в которых фосфонатная группа напрямую связана с карборановым кластером или отделена от кластера спейсерной группой. Основная перспектива для применения карбоборанильных фосфонатов заключается в создании препаратов для борнейтрон-захватной терапии, особенно при лечении рака костей, из-за способности селективно накапливаться в богатых кальцием опухолевых тканях. Также карбоборанильные фосфонаты проявляют высокую антихолинэстеразную активность.

Таким образом, синтетические производные кластерных соединений бора с остатками аминокислот и пептидов, ввиду их значительной активности и низкой токсичности, могут быть основой для создания новых противовирусных препаратов против циркулирующих штаммов гриппа А.

В работе [77] было получено новое синтетическое соединение метил-2-{[пентаноил]амино}-3-(1Н-имидазол-5-ил)пропанат-нонагидро-*клозо*-декаборат натрия, являющееся производным *клозо*-декаборатного анио-

на с остатком метилового эфира гистидина в качестве пендантного заместителя, отделённого от борного кластера спейсером -O(CH$_2$)$_4$CO- (рис. 6.3.1).

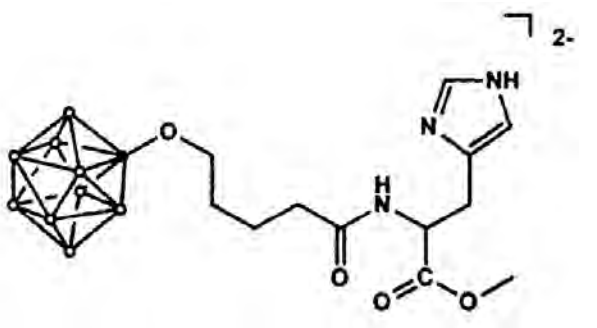


Рис. 6.3.1. Строение [B$_{10}$H$_9$-O(CH$_2$)$_4$CO-His-OMe]$^{2-}$.

Для получения соединения Na$_2$[B$_{10}$H$_9$-O(CH$_2$)$_4$CO-His-OMe] могут быть использованы различные подходы. Один из способов представлен на схеме (рис. 6.3.2).

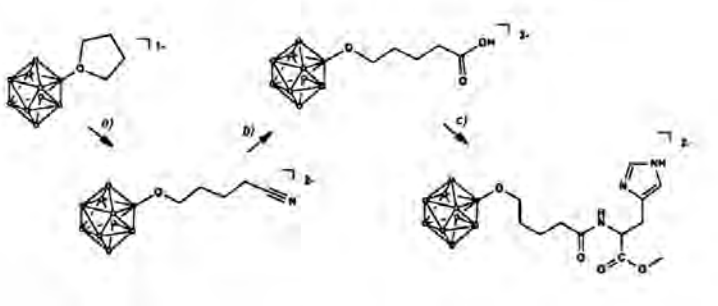


Рис. 6.3.2. Схема получения Na$_2$[B$_{10}$H$_9$-(CH$_2$)$_4$CO-His-OMe].

Общая схема синтеза включает три основных стадии модификации аниона [2-B$_{10}$H$_9$OC$_4$H$_8$]-. На первой стадии (a) осуществляли нуклеофильное раскрытие циклического оксониевого заместителя в соединении (Bu$_4$N)$_2$[B$_{10}$H$_9$-THF] действием цианида калия. Полученное производное (Bu$_4$N)$_2$[2-B$_{10}$H$_9$OC$_4$H$_8$CN] затем гидролизовали в щелочной среде (b) для присоединения пендантной карбоксильной группы. На заключительной стадии синтеза (c) с использованием методологии пептидного синтеза получали производное гистидина. Для проведения биологических испытаний целевое соединение синтезировали в виде натриевой соли. В водно-спиртовом растворе тетрабутиламмониевую соль производного *клозо*-декаборатного аниона (Bu$_4$N)$_2$[B$_{10}$H$_9$-O(CH$_2$)$_4$CO-His-OMe] обрабатывали тетрафенилборатом натрия с образованием Na$_2$[B$_{10}$H$_9$-O(CH$_2$)$_4$CO-His-OMe].

Изучение противовирусной активности синтетического соединения проводили на 96-луночных панелях со сформировавшимся монослоем клеток культуры ткани MDCK. Одномоментно с инфицированием в монослой клеток вносили созданное соединение в концентрациях 5,0 и

10,0 мкг/мл. Панели инкубировали 24 часа при 37°С, а затем останавливали реакцию фиксированием клеток 80%-м ацетоном на фосфатном буфере. Постановку метода клеточного иммуноферментного анализа (ИФА) проводили согласно методике, описанной ранее [17, 18]. Процент ингибирования вирусной активности соединения определяли по формуле (1):

$$100 - \left(\frac{ОП_{опыт} - ОП_{кл.к.}}{ОП_{вир.к} - ОП_{кл.к}} \right) \times 100\ \% \qquad (1)$$

где $ОП_{опыт}$ – оптическая плотность опытной лунки (с соединением) при (450 нм), $ОП_{кл.к}$ – $ОП_{450}$ клеточного контроля, $ОП_{вир.к.}$ – $ОП_{450}$ вирусного контроля.

Соединение $Na_2[B_{10}H_9\text{-}(CH_2)_4CO\text{-His-OMe}]$ показало высокую степень ингибирования репродукции штамма вируса гриппа А, резистентного к действию препаратов адамантана. $ИД_{50}$ для соединения $Na_2[B_{10}H_9\text{-}(CH_2)_4CO\text{-His-OMe}]$ составило менее 5,0 мкг/мл или 0,0135 мкМ.

Цитотоксическое действие соединения изучали колориметрическим тестом для оценки метаболической активности клеток (МТТ-тест). В ячейки 96-луночного планшета на сформировавшейся монослой клеток культуры MDCK вносят исследуемое соединение в концентрации 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 и 160,0 мкг/мл (по 8 ячеек для каждого разведения) на питательной среде Игла МЕМ с L-глутамином, с двойным набором аминокислот. Планшеты инкубировали в термостате с подачей CO_2 при температуре 37°С в течение 48 часов с визуальным контролем через каждые сутки под электронным микроскопом. Далее среду удаляли, и в каждую лунку вносилось по 20,0 мкл раствора тетразолиевого красителя 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромида (МТТ) в концентрации 5,0 мг/мл (т.е. по 100,0 мкг МТТ). Инкубировали панели в термостате с подачей CO_2 при 37°С в течение 2 часов, после чего наблюдали изменение цвета среды в лунках с образованием тёмно-синих кристаллов формазана в клетках. Затем из лунок планшета с помощью многоканальной пипетки аккуратно удаляли среду, при этом слой клеток с кристаллами формазана в виде синего налёта оставался на дне планшета. В каждую ячейку вносили 150,0 мкл диметилсульфоксида (ДМСО). Для эффективного растворения формазана в ДМСО планшет встряхивали на шейкере в течение 5 минут. Измеряли оптическую плотность раствора в каждой лунке при длине волны 490 нм (длина волны сравнения – 620 нм) с помощью планшетного флуориметра «Synergy HT» (BioTek Instruments, США). В результате эксперимента не был достигнут предел токсичности соединения. Соединение можно считать малотоксичным по отношению к монослою клеток MDCK, цитотоксическая доза составила более 160,0 мкг/мл.

Предлагаемое соединение ввиду его высокой активности и низкой токсичности, а также экономической и синтетической доступности рекомендуется в качестве кандидата на доклинические и клинические испытания с целью получения этиотропного противовирусного препарата на его основе. Полученное соединение может быть использовано для терапии заболеваний, вызванных современными штаммами вирусов гриппа А, как самостоятельное средство, так и в составе композиций для терапии вируса гриппа А, в том числе штаммов резистентных к препаратам адамантанового ряда.

6.4 Ионные жидкости

Ионные жидкости считаются перспективными ионными проводниками для аккумуляторов благодаря их энергонезависимости, экономичности и термической стабильности. Твёрдые ионные проводники для литиевых или натриевых батарей позволяют избежать использования легковоспламеняющегося органического электролита, и, таким образом, ожидается, что они значительно повысят безопасность батарей.

Хороший твёрдый электролит должен соответствовать нескольким эмпирическим критериям:

– «открытая структура» с низким координационным числом подвижного иона;
– наличие структурных фазовых переходов при низком давлении. Связанные с этим флуктуации заряда между ионами потенциально могут быть связаны с колебательными движениями и, таким образом, динамически способствовать ионной проводимости [78].

Открытие суперионной проводимости в высокотемпературных фазах $LiBH_4$ [79] и $Na_2[B_{12}H_{12}]$ [80, 81] стимулировало новые исследования подобных соединений с высокой ионной проводимостью при относительно низких температурах.

Было показано, что из-за большого размера и квазисферической формы *клозо*-боратов увеличивается подвижность катионов, например, Li^+ и Na^+. Комбинация различных кластерных анионов бора и некоторых катионов, обычно встречающихся в составе ионных жидкостей, стала возможной в результате простых обменных реакций с образованием новых солей с низкой температурой плавления. β-$Na_2[B_{12}H_{12}]$ кристаллизуется в пространственной группе Pm-3n со статистической заселённостью 6 позиций, занятых 4 ионами Na^+ [82]. В качестве перспективных материалов для твёрдых электролитов синтезированы фторзамещённые производные анионов $[B_{12}H_{12-n}F_n]^{2-}$ (n = 1, 2) и $[B_{10}H_{10-n}F_n]^{2-}$ (n = 1 - 10) [82 а-з].

Перспективными соединениями являются соли боратных анионов с катионами, содержащими длинные алкильные цепочки. Длина алкильной цепи сильно влияет на термическое поведение. Так, неэффективность упаковки является основной причиной существования ионных жидкостей при комнатной температуре.

Химия азотистых гетероциклических солей полиэдрических бороводородных анионов достигла большого прогресса, начиная с 2000 г., когда были синтезированы первые додекабораты N,N'-диалкилимидазолия. Первоначально развитие в основном было связано с проектированием и синтезом ионных жидкостей с химически и термически устойчивыми борогидридными анионами и их галогенпроизводными. Однако в последние годы акценты всё больше смещаются в сторону синтеза новых компонентов энергетических материалов на основе полиэдрических анионов бора. Семейство пятичленных азотистых гетероциклов (азолы) включает пиррол, пиразол, имидазол, 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол и тетразол), и их производные активно используются в качестве катионов (рис. 6.4.1).

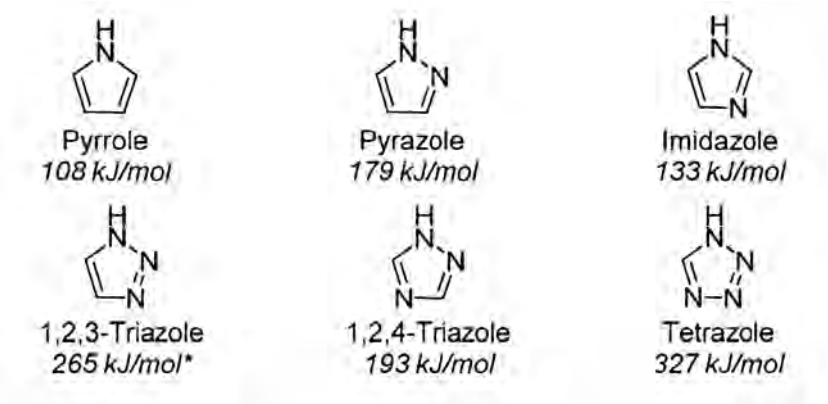


Рис. 6.4.1. Строение пятичленных азотистых гетероциклов.

Энтальпии образования азолов зависят от их кольцевых структур и могут регулироваться путём замещения атомов водорода различными энергетически функциональными группами [83]. Это вызвало большой интерес к синтезу имидазолиевых солей с полиэдрическими борановыми анионами, и было синтезировано большое количество таких соединений. Следует отметить, что, помимо ионных жидкостей, некоторые из подобных солей были предложены в качестве перспективных энергетических материалов (рис. 6.4.2).

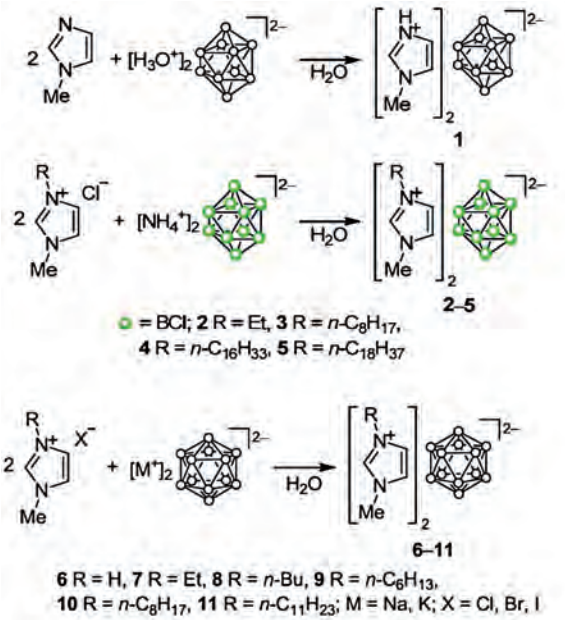


Рис. 6.4.2. Схемы получения имидазолиевых солей с борановыми анионами

Также были получены соли с катионом-производным имидазола с длинными углеводородными цепочками, которые проявляют жидкокри-

сталлические свойства (рис. 6.4.3). К этому же типу относятся тетраалкилфосфониевые соли аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Наличие пергалогенированного дианиона $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ в составе солей имидазолия придаёт соединениям высокую термостойкость. Например, $[C_2mim]_2[B_{12}Cl_{12}]$ начинает разлагаться при температуре выше 480°C при динамическом ТГА-анализе в атмосфере азота.

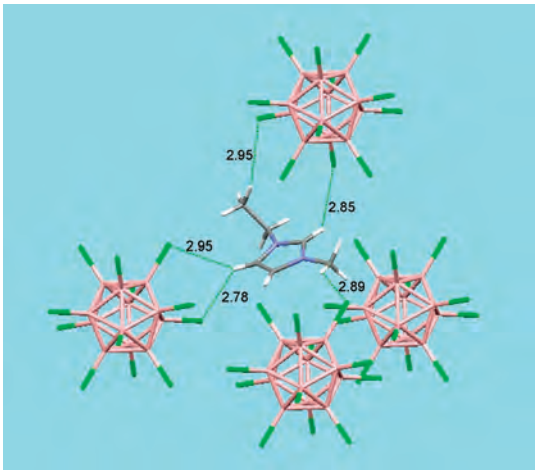


Рис. 6.4.3. Псевдотетраэдрическая координация анионов вокруг катиона в кристаллической структуре $[C_2mim]2[B_{12}Cl_{12}]$.

Высокочистые и негигроскопичные ионные жидкости на основе кластеров бора обладают значительной вязкостью при плавлении, хотя вязкость резко уменьшается при нагревании. Интересным свойством, обусловленным инертной и слабокоординирующей природой кластерных анионов бора, является заметная термостойкость их имидазолиевых солей. Особенно высоки температуры разложения в том случае, когда противоионом является икосаэдрический $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$. Температуры плавления (или температуры стеклования) снижаются из-за присутствия незаряженных фрагментов, таких как алкильные цепи, присоединённые к заряженным частям ионов. Алкильные цепи удлиняют межионные расстояния и добавляют конформационную свободу. Тем не менее анионы, несущие сильно делокализованный заряд, также ответственны за понижение температуры плавления. Даже дианионы, такие как высокосимметричные $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$, могут образовывать ионные жидкости при комнатной температуре.

Интересно, что композиции со смешанным анионным составом, такие как $Na_4[B_{10}H_{10}][B_{12}H_{12}]$ и $Na_3[CB_{11}H_{12}][B_{12}H_{12}]$, показали не только высокую ионную проводимость, но и не имели структурного фазового перехода в очень широком диапазоне температур [78, 84]. Высокая ионная проводимость достигается также объединением нидо-$B_{11}H_{14}^-$ с анионами *клозо*-$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в кубическую элементарную ячейку в литиевых и натриевых солях [85]. Шесть комбинаций четырёх *клозо*-анионов в соотношении 1:1 были подробно изучены для солей натрия [86]. Во всех смесях фазовый переход подавлен и ориентация

анионов разупорядочена уже при использовании модели Кеттла-Томлинсона. Их кристаллическая структура основана на одном из трёх распространённых типов упаковки, т. е. кубической или гексагональной плотной упаковке и объёмно-центрированной кубической упаковке (ccp, hcp и bcc) (рис. 6.4.4).

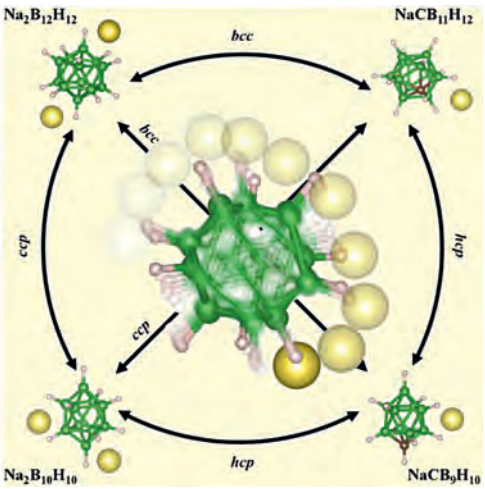


Рис. 6.4.4. Образующиеся упаковки анионов в бинарных смесях натриевых солей клозо-боратов.

Эти разработки также привели к созданию нескольких прототипов полностью твердотельных батарей на основе смешанных боратных ионных проводников. В работе [87] представили 3-вольтовую натриевую батарею с использованием $Na_4(B_{12}H_{12})(B_{10}H_{10})$, а в [88] показали удаление/покрытие Na в течение >500 часов в натрий-ионной ячейке с $Na_4(CB_{11}H_{12})_2(B_{12}H_{12})$. Недавно в работе [89] продемонстрировали натриевую батарею с напряжением около 4В с тем же твердотельным проводником $Na_4(CB_{11}H_{12})_2(B_{12}H_{12})$.

Эти результаты показывают, что клозо-бораты и их производные являются очень перспективными материалами для химически и электрохимически стабильных полностью твердотельных ионных проводников (табл. 6.4.1).

Таблица 6.4.1. Примеры электропроводности некоторых солей

Соединение	Температура, K	Проводимость, mS/cm	Ссылка
$0.7Li(CB_9H_{10})$-$0/3Li(CB_{11}H_{12})$	298	6.7	[90]
$Li_2(B_{11}H_{14})(CB_{11}H_{12})$	298	0.11	[91]
$Li_3(B_{11}H_{14})(CB_{11}H_{12})_2$	298	1.1	[91]
$Na_3(CB_{11}H_{12})(B_{12}H_{12})$	298	2	[92]
$Na_4(CB_{11}H_{12})_2(B_{12}H_{12})$	298	2	[92]
$Na_4(B_{10}H_{10})(B_{12}H_{12})$	298	0.9	[93]
$Na_2(B_{10}H_{10})$-$3Na_2(B_{12}H_{12})$	298	0.34	[94]
$Na_{x+2y}(B_{11}H_{14})(B_{12}H_{12})$	298	3-4	[95]

6.5 Жидкие кристаллы

Клозо-бораты характеризуются высокой термической и окислительной стабильностью, отчасти благодаря сильно делокализованному связыванию в борном каркасе. Эти кластеры бора при использовании в качестве структурных элементов жидких кристаллов позволяют создавать новые структуры с уникальными свойствами и высоким потенциалом применения [96–98].

Кластеры бора не поглощают УФ-излучение выше 200 нм, что благоприятно при разработке жидкокристаллических материалов. Кластеры также обладают высокой электронной поляризуемостью и низкой анизотропией, что приводит к уменьшению двулучепреломления и увеличению изотропного показателя преломления [99] для таких жидких кристаллов.

Как правило, такие жидкие кристаллы представляют собой анионы [клозо-$B_{10}H_{10}]^{2-}$ или [*клозо*-$B_{12}H_{12}]^{2-}$, в которых присутствует ониевый фрагмент (Q+): хинуклидиний, сульфоний или пиридиний, в противоположных вершинах кластеров (вершины 1 и 10 или 1 и 12 соответственно) (рис. 6.5.1).

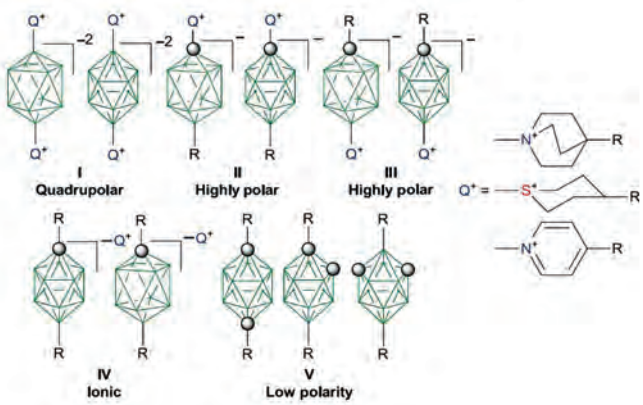


Рис. 6.5.1. Примеры соединений для жидких кристаллов.

Цвиттер-ионные квадрупольные жидкие кристаллы представляют особый интерес для изучения фундаментальных аспектов жидких кристаллов, включая влияние полярности на стабильность жидкокристаллической фазы. Кроме того, эти соединения могут проявлять фотофизические свойства, потенциально полезные в нелинейной оптике. Сложность широкого практического применения этих цвиттер-ионных квадрупольных жидких кристаллов связана с тем, что их чрезвычайно трудно синтезировать.

6.6 Химические аккумуляторы водорода

На сегодняшний день получение водородного топлива является одним из перспективных направлений энергетики. Его энергоемкость, экологичность и чистота позволят открыть новые перспективы в технологии производства и эксплуатации техники. Однако актуальным остаётся вопрос о безопасном и экономичном его хранении и транспортировке. Решением является разработка так называемых химических аккумуляторов водорода – соединений, которые будут безопасны для транспортировки и хранения, а также могут легко и просто высвобождать большое количество молекул водорода. Наличие гидрид-иона в *клозо*-боратах делает их потенциальными кандидатами для аккумулирования водорода [100].

Наиболее перспективными источниками водорода из всего ряда анионов $B_nH_n^{2-}$ (n=6-12) являются три аниона $B_6H_6^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Они имеют много растворимых в воде соединений, малотоксичны (например, для $Na_2B_{12}H_{12}$ LD50=1,2 на 1 кг веса тела для мышей); термостабильным выше 600^0C, химически инертны без катализаторов. Количество водорода, выделяемое при их каталитическом гидролизе, больше, чем содержится в анионах, т. е. в процессе участвует и водород воды:

$B_{12}H_{12}^{2-} + 38H_2O \rightarrow 2B(OH)_4^- + 10B(OH)_3 + 25H_2$ 26,7%

$B_{10}H_{10}^{2-} + 32H_2O \rightarrow 2B(OH)_4^- + 8B(OH)_3 + 21H_2$ 25,6%

$B_6H_6^{2-} + 20H_2O \rightarrow 2B(OH)_4^- + 4(OH)_3 + 13H_2$ 12,89%

Конечно, выделение водорода является необратимым в отличие от гидридных фаз переходных металлов и интерметаллидов, обратимо сорбирующих водород.

Так, определены стабильность и водород-аккумулирующая способность комплексов M_x-B_6H_6 (M = Y-Mo, Ru-Ag, x = 1-2) [101]. Иттриевые системы являются наиболее перспективными материалами для хранения водорода. В результате моделирования было показано, что они способны связывать от 5 до 12 молекул H_2 соответственно с гравиметрической плотностью 5,93 и 8,86 мас.%. Их средняя энергия адсорбции (ΔE_{ave} 0,25 эВ/H_2) показывает, что соединения Y могут связывать молекулы водорода путём обратимой адсорбции. Другие комплексы переходных металлов не подходят для адсорбции молекул водорода из-за их высокой энергии связи или низкой гравиметрической плотности.

Системы $B_6H_6^{2-}$, легированные щелочными, щелочноземельными и переходными металлами, также рассматриваются для хранения водорода [102]. Системы B_6H_6Li, B_6H_6Be, B_6H_6Sc, $B_6H_6Li_2$, $B_6H_6Be_2$, $B_6H_6Sc_2$ могут взаимодействовать максимум с тремя, двумя, четырьмя, шестью, четырьмя и восемью молекулами H_2, соответственно, с соответствующей ёмкостью поглощения H_2 7,2, 4,8, 6,5, 12,5, 8,3 и 9,1 массовых процентов. К сожалению, экспериментального подтверждения этой теории пока не получено.

Анионы *клозо*-$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ также могут выделять большое количество водорода с помощью гетерогенного, катализируемого переходным металлом, гидролиза (табл. 6.6.1) [103]. Скорость гидролиза зависит

от концентрации бороводородных анионов борана и площади поверхности металлического катализатора. Водные растворы данных анионов очень стабильны в течение длительного периода времени (годы) в отсутствие катализатора и способны спонтанно высвобождать водород в присутствии металлического родиевого и платинового катализатора. *Клозо*-бороводороды имеют большой потенциал для использования в портативных системах хранения водорода, не требуя для хранения водной среды с высоким pH, как в случае $NaBH_4$.

Основными преимуществами использования кластерных соединений бора для хранения водорода являются: гидролитическая стабильность (соли полиборановых анионов не вступают в реакцию с водой в отсутствие катализатора, что устраняет необходимость в стабилизирующих добавках и щелочных растворах); термическая стабильность (до 500°C в твёрдом состоянии[104]); многофункциональность (смеси соединений полиэдрических анионов бора могут использоваться в качестве топливных композиций [105]) и их малая токсичность.

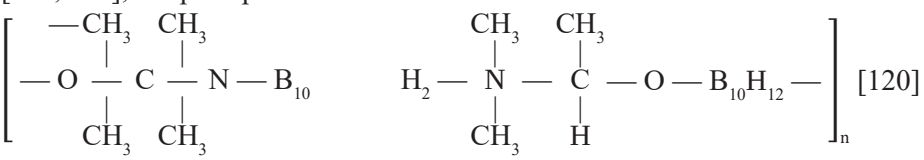
Таблица 6.6.1. Массовая доля водорода в системах с участием полиэдрических анионов бора

	Системные веса (%) солей ($wt.H_2/wt.boranes + wt.H_2O$) X 100			
	Li	NH_4	Na	K
$[B_{12}H_{12}]^{2-} + 38H_2O \xrightarrow{\text{Rh Catalyst}} 2[B(OH)_4]^- + 10B(OH)_3 + 25H_2$	6.00%	5.80%	5.73%	5.53%
$[B_{12}H_{12}]^{2-} + 32H_2O \xrightarrow{\text{Rh Catalyst}} 2[B(OH)_4]^- + 8B(OH)_3 + 21H_2$	5.93%	5.75%	5.67%	5.44%

Поиск безопасного, богатого водородом и способного контролируемо его выделять материала является ключом к созданию новых устройств, работающих на водороде. *Клозо*-бороводороды являются перспективными кандидатами на химическое аккумулирование водорода. Это очень стабильные, нетоксичные, безвредные для окружающей среды, негорючие материалы, которые обладают высокой ёмкостью хранения (> 6%, включая воду сореагента) при легкодоступной температуре гидролиза, катализируемой металлами. Гидролиз полиэдрических анионов бора, катализируемый металлическим родием, высвобождает более 95% водорода и образует нетоксичные бораты в качестве побочных продуктов. Скорость выделения водорода подчиняется кинетике первого порядка в зависимости от концентрации анионов борана и площади поверхности Rh-катализатора и увеличивается в ряду анионов *клозо*-$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ > *клозо*-$[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Эти анионы можно считать более безопасной и нетоксичной альтернативой нестабильному $NaBH_4$ для переносных и долгосрочных (годы) способов хранения водорода. Серьезным ограничением их практического использования является отсутствие процессов сорбция-десорбция.

6.7 Неорганические полимеры

Клозо-бороводородные анионы обладают высоким потенциалом для создания неорганических полимеров, на основе которых можно разрабатывать новые термически стабильные материалы, способные поглощать нейтроны, высокотемпературные керамические материалы и композиты. Развитие этого класса соединений и материалов активно началось с работ Шеффера, открывшего реакцию декаборана $B_{10}H_{14}$ с основаниями Льюиса с образованием $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ [113], а затем с нитрилами [114], аминами [115], сульфидами [116], фосфинами и другими лигандами [117]. На основе этих бидентатных кластеров бора $[B_{10}H_{12}L_2]$ были получены линейные полимеры [118, 119], например:



[120]

Полимеры подобного типа могут использоваться в качестве сверхпрозрачных нейтронных барьеров или иллюминаторов космических аппаратов для защиты от космической радиации. Кроме того, они перспективны как компоненты твёрдых высокоэнергетических топлив для улучшения адгезии и как поверхностные покрытия [121]. При отсутствии функциональных групп у кластера при термообработке происходит пространственное сшивание. В случае линейных полимеров $[B_{10}H_{12}L\text{-}L]_n$ это приводит к $(LH^+)_2B_{10}H_{10}^{2-}$ [122, 123]. В зависимости от условий пиролиз может приводить к карбиду и нитриду бора $B_{12}C_3$ и BN. Получение керамических материалов в условиях пиролиза полимеров на основе $[B_{10}H_{12}L\text{-}L]$ с использованием технологии органических полимеров открывает пути к различным керамическим материалам: волокнам, покрытиям, связующим, композитам, керамическим нанопорошкам. Круг прекурсоров на основе полимерных кластерных бороводорных структур и их производных весьма широк. Хотя концепция пиролиза полимерных прекурсоров известна с 60-х годов XX века, но не вызывала особого внимания, пока в 70-х Сейфер и сотр. развили технологию полимерных прекурсоров на основе кластеров бора. По этой технологии были получены прекурсоры для карбида углерода $B_{12}C_3$ [122, 124, 125], нитрида бора [122, 126, 127], композитов $B_{12}C_3$-SiC [128-130], в технологии боридов переходных металлов. Так Снеддон и сотр. предложили метод синтеза на основе реакции между оксидами металлов и полимеров $[B_{10}H_{12}NC(CH_2)_5CN]_n$ [131]:

$[B_{10}H_{12}NC(CH_2)_5CN]_n + MO_2(\text{или } M_2O_5) \rightarrow MB$, где M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta

В зависимости от условий проведения этого процесса можно синтезировать дибориды MB_2. Процесс контролировали с помощью метода TGA-DTA-MS [131], и он протекал при более низкой температуре, чем прямой метод синтеза. При температуре около 1500^0C получены MB_2 с отношением 1:2. В работе [132] приведены методы синтеза полимерных прекурсоров на основе кластеров бора, содержащих силоксановые фрагменты, пиролиз которых позволяет получить покрытия на деталях космических аппаратов, устойчивых к действию атомарного кислорода.

Жидкие стекла представляют собой растворы силикатов натрия с различной степенью конденсации. Тепловое воздействие изменяет степень замещения кремниевой кислоты (ортосиликаты натрия идентифицированы со всеми степенями замещения четырёхосновной кремниевой кислоты H_4SiO_4) и снижает содержание кристаллической воды в жидком стекле, что приводит к образованию поликремниевых соединений с силоксановыми связями [106].

Системы на основе силикатов и солей анионов $[B_nX_n]^{2-}$, обладающие сопротивлением деформации до 600°С и содержащие до 45–50 % бора, потенциально привлекательны для создания нейтронопоглощающих материалов, предназначенных для использования в экстремальных условиях [107]. В то же время силикаты с силанольными группами в указанных системах способны не только образовывать надмолекулярные структуры при взаимодействии с $[B_nX_n]^{2-}$, но и участвовать в реакциях поликонденсации с образованием полисилоксановых цепей. Влияние анионов бора на процесс поликонденсации силиката достаточно подробно описано в работе [108].

В силикатных системах, имеющих высокое содержание солей полиэдрических анионов бора, отмечается сохранение деформационной стойкости вплоть до 600°С, авторы связывают это с тем, что реакционноспособные силикаты с силанольными группами участвуют преимущественно в формировании надмолекулярных структур за счёт катион-анионных контактов. Такие системы можно рассматривать как неорганические полимеры с пространственно разветвлённой сетчатой структурой, имеющие на своих участках силикатные/$[B_nX_n]^{2-}$ надмолекулярные структуры. При низком содержании $[B_nX_n]^{2-}$системы WG/$[B_nX_n]^{2-}$ представляют собой силикатную матрицу, содержащую силикаты, способные под действием термообработки конденсироваться с образованием полисилоксановых цепей, при этом анионы $[B_nX_n]^{2-}$ распределены по матрице в виде ассоциатов с силикатами.

Было показано, что добавление аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ к жидкому стеклу приводит к образованию пространственно-разветвлённой системы многоцентровых связей и, по сути, к образованию неорганического полимера, содержащего полиэдры $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, силикаты и их силоксановые производные. Получение и характеристика неорганических композиционных материалов, содержащих кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ в качестве сшивающих агентов, позволит расширить область их применения, в частности при создании стеклокерамических композитов [109, 110]. Композиты на основе $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ и жидкого стекла при оптимальном соотношении исходных реагентов проявляют деформационное сопротивление и термоокислительную стабильность до 600°С и, таким образом, могут быть использованы для создания термостойких материалов, поглощающих нейтроны[111, 112].

6.8 Высокоэнергетические топлива

Как упоминалось в начале главы, *клозо*-боратные анионы $B_nH_n^{2-}$ и их производные довольно длительное время рассматривались, как перспективные энергоёмкие топлива для ракетной и авиационной техники, но этому препятствовали, главным образом, чрезвычайно высокая дороговизна, синтетические сложности и токсичность.

Внимание исследователей было уделено прежде всего исследованию термодинамических свойств кластерных соединений бора. Так по данным [135] стандартная энтальпия образования $Na_2B_{12}H_{12}$ составляет – 1,0562 кDж/моль (при 0^0K). Температура разложения $[(C_2H_5)_3NH]B_{12}H_{12}$ – 270-275^{0}C, теплота сгорания и энтальпия образования равны ΔH_c^0= -15,338 кДж/моль и ΔH_f^0= -3,253 кДж/моль, соответственно; энергия детонации – 44,303 кДж/кг [136]. В [137] получена топливная ионная жидкость на основе $B_{12}H_{12}^{2-}$ с имидазолом в качестве противоиона, исследованы её физико-химические свойства.

Введение наночастиц, содержащих Zn^{2+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} в $B_{12}H_{12}^{2-}$ с имидазолом, позволяет улучшить физико-химические свойства по сравнению с топливными системами, содержащими гидразин.

Аминирование аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ с образованием аниона $B_{12}H_{11}NH_3^-$ приводит к улучшению физико-химических свойств: более высокой термостабильности (278,2^{0}C), повышенному удельному импульсу и теплоте образования, в сравнении с $B_{12}H_{12}^{2-}$. Другими словами, *клозо*-$[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ является хорошей добавкой к композитному ракетному топливу. В недавно опубликованной работе [138] говорится о двойной роли *клозо*-$B_{12}I_{12}^{2-}$ в энергоёмких топливах: с одной стороны $B_{12}I_{12}^{2-}$ может уменьшать свободную энергию Гиббса в ключевой стадии редокс-реакции и промотировать разложение субстрата, а с другой – он может существенно увеличивать стабильность $[FeCH_2NEtMe]^{2+}$ и $[Cu(en)_2(CH_3CN)_2]^{2+}$, тем самым, промотируя $[Cu(en)_2(CH_3CN)_2]B_{12}I_{12}$ в качестве уникального двуфункционального воспламенителя со сверхвысокой молекулярной массой. Множество исследователей изучают влияние различных органических и неорганических катионов на физико-химические свойства *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$, а также замещение *экзо*-полиэдрических B-H связей в $B_{12}H_{12}^{2-}$ на функциональные высокоэнергетические группы, такие как -NO_2, -C=C-R и т. п.

6.9 Нанометаллические катализаторы

Нанометаллические катализаторы используются в различных областях для промотирования химических реакций [139-141]. Для получения таких катализаторов используют различные методы химического восстановления и пиролиза, однако эти методы имеют ряд недостатков. Так, пиролиз, несмотря на его эффективность, включает в себя высокие риски при крупномасштабном производстве. Что касается химического восстановления, то часто применяемый для этой цели борогидрид натрия обладает сильными восстановительными свойствами, вызывающими зачастую агрегацию и аглометацию образующихся наночастиц металлов.

Анион *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ в этом отношении является умеренным восстановителем в обычных условиях. Его восстановительная способность объясняется сравнительно высокой электроотрицательностью водорода и делокализованным борным каркасом. Золь нанозолота, полученный при восстановлении *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$, не агрегируется в течение 3 месяцев в отсутствие стабилизатора. Это относится и к другим металлам, например, к восстановлению Fe_3O_4 до нано-Fe, а также нано-Pd, нано-Pt [142-144]. Эти нанокатализаторы проявляют замечательные каталитические свойства, в реакциях Судзуки, в супрамолекулярных соединениях [145, 146]. Теоретически любая супрамолекулярная система иммобилизуется с *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ и может быть использована в качестве прекурсора органических транспортёров для нанометаллов. В работе [147] получен нано-Pd (и нано-Pt) с использованием BOPs, образованного 4,4-бипиридином и *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ в качестве носителей и восстановительных агентов, а также *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ с 1,10-о-фенантропином и Ni^{2+} для стабильного органического прекурсора с целью получения нано-Au [147, 148]. Катализатор Pt/MBOPs оказался эффективным в процессе электрохимического расщепления H_2O на водород, а также выделения водорода при гидролизе H_3BNH_3.

Возможности аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в семье нанометаллических катализаторов можно значительно расширить при использовании замещённых производных $B_{12}H_{12}^{2-}$ с различными функциональными группами.

6.10 Супрамолекулярная химия

В последние десятилетия супрамолекулярная химия приобрела важную роль в таких областях как биомедицина [149-151], нанореакторы, молекулярный катализ [152-154], молекулярная сенсорика [155-157], молекулярные машины [158-160]. Как междисциплинарная наука она основана на фундаменте физической, органической, координационной, полимерной химии, материаловедения и науки о жизни. В настоящее время основное внимание в этой области сконцентрировано на исследованиях поведения ансамблей и в меньшей степени – в практическом применении супрамолекулярных агрегатов. Так *клозо*-анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ с его 3D ароматической структурой проявляет такие свойства, как суперхаотропный эффект, эффект большого кластерного аниона и наличие большого числа водородных связей, что важно для супрамолекулярных систем. В целом, анионы *клозо*-$B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=H, F-I) с суперхаотропными и термохимическими свойствами образуют макромолекулы «гость-хозяин» с циклодекстрином (CD) кукурбитурил (CB) [161]. Установлено, что кластеры бора входят в полости CD [162], причём галогензамещённые кластеры бора обладают сильным связыванием с CD и сродство $B_{12}Cl_{12}^{2-}$, $B_{12}Br_{12}^{2-}$ и $B_{12}I_{12}^{2-}$ с CD достигает $1{,}7x10^4$, $9{,}6x10^5$ и $6{,}7x10^4$ л/моль, соответственно. Сильное взаимодействие между кластером бора и CD явилось оригинальным в супрамолекулярной химии CD. *Клозо*-анионы $B_{12}X_{12}^{2-}$ с X=H, F-I обладают различными размерами, и, в свою очередь, циклодекстрины содержат различные пустоты в зависимости от числа составных частей, что обеспечивает «адаптацию» между размерами борного кластера и циклодекстрина [163]. Это взаимодействие между анионами $B_{12}X_{12}^{2-}$ (X=H, F-I) и CD лежит в основе конструирования функциональных супрамолекулярных ансамблей. Основываясь на этих принципах, в работе [164] предложен *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ в качестве своеобразного «якоря» для функциональных органических молекул красителей.

Подобным же образом хаотропный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ и макроциклический CB с гидрофобной периферией образуют новый тип супрамолекулярных структур [165], однако в отличие от CD гидрофобная часть CB распределена по периферии, и поэтому анион $B_{12}H_{12}^{2-}$ и CB объединены по внешнему пути, причём эта система сильно зависит от pH. При низких значениях pH супрамолекулярная система разрушается, и её компоненты – борный кластер и CB – становятся независимыми, однако этот процесс обратим [166]. В работе [167] установлено, что кластер $B_{12}H_{11}SH^{2-}$ может служить мостиком для связывания наночастиц золота и функциональных молекул, когда SH- группа прочно присоединяется к поверхности золота, а остальная часть кластера оказывается доступной для дальнейшего связывания амфифильного каликсарена, тем самым модифицируя поверхность наночастиц золота. Таков же принцип образования супрамолекулярных ансамблей с $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ [168, 169] и другими производными *клозо*- $B_{12}H_{12}^{2-}$.

6.11 Твёрдые электролиты

В последние годы *клозо*-борогидридные анионы рассматриваются как перспективные кандидаты для твёрдых электролитов, особенно наиболее стабильный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производные [170-176]. В молекуле [*клозо*-$B_{12}H_{12}]^{2-}$ структурные фазовые переходы и беспорядок, вызванные температурой, вероятно, ответственны за высокую ионную проводимость. Так, в $Li_2B_{12}H_{12}$ при 350^{0}C наблюдается прерывистый фазовый переход 1-го порядка, соответствующий процессу энтропийного изменения порядок-беспорядок [170]. Найдено, что термически активированная переориентировка аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ доминирует в скоростях релаксации спиновой решётки кубических $K_2B_{12}H_{12}$, $Rb_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_{12}H_{12}$ и энергия активации этого перенаправленного движения связана с радиусом катиона. В работе [172] установлено, что разупорядоченная кубическая структура $Na_2B_{12}H_{12}$ имеет чрезвычайно высокую проводимость, которая может достигать 0,1 См в интервале 540-573К. Более того, эффект гистерезиса структуры позволяет уменьшить температуру до 480К [172]. Сверхвысокая проводимость Na^+ и Li^+ может быть объяснена разупорядоченностью или даже деструкцией структуры, кинетическими и химическими факторами. Ионную проводимость и температурные фазовые переходы в *клозо*-боратных системах можно увеличить допированием другими веществами. Чем ниже температура фазового перехода и чем шире температурный интервал высокой ионной проводимости, тем шире область применения твёрдых электролитов [175, 177-179]. В *клозо*-боратных соединениях проводимость, во-первых, обеспечивается эффектом разупорядочения структуры [180] и, во-вторых, определяется исключительно катионной частью [181, 183]. Так, *клозо*-борат $LiNaB_{12}H_{12}$ имеет более низкую температуру фазового перехода (488К), более высокую ионную проводимость (0,79 См), что в 8 раз превышает это значение для $Na_2B_{12}H_{12}$, и в 12 раз для $Li_2B_{12}H_{12}$. В работе [180] показано, что мелкодисперсная механическая смесь $Na_2B_{12}H_{12}$ и $Na_2B_{10}H_{10}$ с мольным соотношением 3:1 обладает ионной проводимостью с максимальным значением на 2-3 порядка выше по сравнению с чистыми компонентами [180]. Более того, эта смесь обладает лучшей эффективностью в качестве твёрдых электролитов, приближаясь к теоретическому значению для $NaTiS_2$. Смесь $Na_2(B_{12}H_{12})_{0,5}(B_{10}H_{10})_{0,5}$ показывает три различных типа проводимости в зависимости от температуры: низкую ионную проводимость при -50^{0}C, которая соответствует температуре перехода в стеклообразное состояние; механизм быстрой диффузии с энергией активации 0,6 эВ выше -50^{0}C и увеличенную проводимость иона Na^+ при -50^{0}C [184]. При росте температуры до 70^{0}C энергия активации снижается до 0,34 эВ. Увеличение ионной проводимости наблюдается при применении аминопроизводных *клозо*-боратных кластеров [185], а также таких систем как $Na_2B_{12}H_{12}\cdot NaBH_4$ и $(Li_{0,7}Na_{0,3})_3BH_4B_{12}H_{12}$ [178].

При галогенировании $B_{12}H_{12}^{2-}$ ионная проводимость в твёрдом состоянии увеличивается [176, 179], причём галогенпроизводные претерпевали температурно-зависящий полиморфный переход от упорядоченного

к разупорядоченному, а динамические структурные характеристики при высоких температурах увеличивают проводимость по Na^+ (0,162 См) с ростом в ряду Cl<Br<I [186]. Относительная координационная способность Na^+ следует порядку $B_{12}Cl_{12}^{2-}$<<$B_{12}H_{12}^{2-}$<$B_{12}F_{12}^{2-}$, что можно объяснить размерами аниона и слабыми взаимодействиями с окружающими катионами. Следует отметить, что галогенирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ улучшает мобильность катиона, однако целесообразно стремиться к высокой катионной проводимости при очень высоких температурах после глубокого галогенирования [179].

В целом *клозо*- $B_{12}H_{12}^{2-}$ является уникальным соединением для разработки на их основе твёрдых электролитов при варьировании состава (катион и анион) производных (особенно галогенировании).

6.12 Потенциометрия и сенсорика

Применение борных соединений в потенциометрии известно с середины прошлого века [187], но наиболее эффективным признано использование тетрафенилбората и его производных в качестве добавки [188-190]. Введение добавки (дополнительной липофильной соли) позволяет уменьшить сопротивление мембраны, тем самым уменьшая нижний предел обнаружения. Использование *клозо*-боратных анионов в качестве электродактивного компонента впервые описано в 2011 году [191]. Эксперимент проведённый сотрудниками лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, демонстрирует не только возможность использования кластерных анионов бора в качестве активного центра мембраны, но и как аналита.

При разработке электродов для определения слабогидратированных ионов, какими являются *клозо*-боратные анионы, достаточно часто используют соли четвертичных аммониевых оснований с различными радикалами. С увеличением числа углеводородных атомов в катионе снижается предел обнаружения [192], что обусловлено распределением соли между водным раствором и органической фазой. Соли тетрадециламмония отличаются высокой липофильностью и широко используются в ионометрии. Для оптимизации состава мембраны приготовлены полимерные композиции, содержащие (мас. %): ПВХ (поливинилхлорид) – 30, о-НФОЭ (орто-нитрофенилоктиловый эфир) – 69, ЭАК (Электродактивный компонент) – 1; ПВХ – 30, о-НФОЭ – 68, ЭАК – 2; ПВХ – 30, о-НФОЭ – 69.5, ЭАК – 0.5. Исследование электродных характеристик показало их полную идентичность. При уменьшении содержания ЭАК до 0.1% и ниже резко ухудшалась воспроизводимость результатов. В дальнейшем были использованы мембраны с 1%-ным содержанием ЭАК. С увеличением числа атомов бора от 10 до 12 в кластерных соединениях бора предел обнаружения анионов $[B_nH_n]^{2-}$ снижался от 9×10^{-7} М до 4×10^{-7} М и для *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ составляет 2×10^{-7} М. Это обусловлено, вероятно, изменением энергии гидратации определяемых ионов. Введение в о-НФОЭ $[(C_{10}H_{21})_4N]_2[B_{10}Cl_{10}]$ с более выраженными липофильными свойствами увеличивает константу экстракции, что и приводит к снижению предела обнаружения анионов. Воспроизводимость величин мембранных потенциалов в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-2} – 1 \times 10^{-4}$ М составляла ±0.5 мВ (n = 7, P = 0.95) и ±1 мВ в более разбавленных растворах. Дрейф потенциала не превышал 1–2 мВ в сутки. При изменении концентрации в 10 раз время установления потенциала t_{90} не превышало 1–2 мин. При переходе от более концентрированных растворов к разбавленным время отклика увеличивалось до 3–4 мин. Угловой наклон электродных функций составлял 28–29 мВ/дек и понижался до 26–27 мВ/дек при увеличении времени эксплуатации электродов до двух месяцев. Коэффициенты селективности позволяют расположить анализируемые ионы в следующий ряд: $[B_{10}Cl_{10}]^{2-} > [B_{12}H_{12}]^{2-} > [B_{10}H_{10}]^{2-}$. Избирательность определения *клозо*-додекаборатного аниона примерно на два порядка выше, чем *клозо*-декаборатного, а при замещении атомов водорода на хлор селективность увеличивается в 10^6 раз (табл. 6.12.1). Таким образом, полученные

результаты показывают, что разработанные электроды можно использовать для прямого потенциометрического определения *клозо*-боратных анионов в растворах сложного солевого состава.

Таблица 6.12.1. Коэффициенты селективности полученных сенсоров по отношению к распространенным неорганическим анионам

Электрод / Анион	$[BPh_4]^-$	ReO_4^-	ClO_4^-	BF_4^-	NO_3^-	Br^-	Cl^-	$[B_{10}H_{10}]^{2-}$	$[B_{12}H_{12}]^{2-}$	$[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$
$[B_{10}H_{10}]^{2-}$		1.4×10^{4}	2.5×10^{3}	85	2.7×10^{-3}	2.7×10^{-4}	9.2×10^{-5}	4.7×10^{9}	155	1
$[B_{12}H_{12}]^{2-}$	1.6×10^{17}	262	21	1.2	2.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}	10^{-6}	6.0×10^{6}	1	2.2×10^{-2}
$[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$	2.4×10^{10}	2.9×10^{-3}	5.6×10^{-5}	8.5×10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	1	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-6}

Следующим шагом на пути к расширению области применения *клозо*-боратных анионов в потенциометрии стало использование в селективных сенсорах производных *клозо*-боратных анионов. Предпринятая в 2012 году попытка того же коллектива сотрудников использовать производные гидроборатных анионов увенчалась успехом [193]. Исследования электродов с мембраной состава: ПВХ – 30%, о-НФОЭ – 68%, $[(C_{10}H_{21})_4N][B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]$ – 2% показали стабильный потенциал во времени на протяжении трёх месяцев, дрейф потенциала не превышал 5 мВ в месяц, предел обнаружения составляет 4×10^{-7} М. Разработанные потенциометрические сенсоры обладают высокой избирательностью по отношению к аниону $[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^-$ и могут быть использованы для контроля содержания триэтиламмонио-*клозо*-додекабората – ионов в растворах сложного солевого состава методом прямой потенциометрии. По результатам проведённых исследований ряд селективности для потенциометрических сенсоров на основе солей тетрадециламмония для *клозо*-боратных анионов можно представить следующим образом: $[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^- > [B_{10}Cl_{10}]^{2-} > [B_{12}H_{12}]^{2-} > [B_{10}H_{10}]^{2-}$.

В настоящее время очень распространено использование ионоселективных электродов в промышленных и аналитических целях. Давно известные датчики на простые катионы и анионы дают хорошие результаты при качественном и количественном определении. Чтобы мембрана была пригодна для идентификации более сложных органических, в частности лекарственных, веществ, необходима оптимизация свойств активного компонента.

Наиболее распространённым и актуальным методом оптимизации ионоселективных электродов является направленный синтез электродактивных компонентов [194-197], которые будут способны определять классы органических ионов. При этом полученные мембраны на основе ионофоров обладают проводимостью к лекарственным веществам (ЛВ) [198-206], что открывает новые возможности ионометрии ЛВ.

Развитие методов направленной функционализации сульфанил-*клозо*-декабората позволяет синтезировать соединения с заданными свойствами. Таким образом, возможным становится получение эффективного электродактивного компонента на основе замещённых сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона [207]. Стабильный борный остов сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ придаёт будущему электро-

дактивному компоненту постоянный отрицательный заряд, а модификация меркаптогруппы позволяет получать соединение с требуемыми свойствами. Поэтому возможным становится получение сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с гидрофобными заместителями и их использование в качестве компонентов мембран селективных потенциометрических сенсоров. Введение в состав мембраны кластерных анионов бора позволяет получить стабильные заряженные центры на поверхности сенсора за счёт стабильного борного остова, а также использовать специфические взаимодействия связи B-H с органическими катионами, что увеличивает избирательность. Таким образом, следующей вехой развития потенциометрии является использование лиофильного аниона $[B_{10}H_9S(C_nH_{2n-1})_2]^-$ для определения различных катионов.

В работе [208] впервые применили производное *клозо*-боратного аниона для определения органических катионов. Получены лидокаиновые ионоселективные мембранные сенсоры и определены потенциометрические коэффициенты селективности. Установлено, что характеристики сенсора зависят от количества соли лидокаина в составе мембраны (табл. 6.12.2).

Таблица 6.12.2. Зависимость потенциометрических характеристик от количества активного компонента в мембране

п/п	Состав мембраны, % масс.			Диапазон линейности, М	Нижний предел обнаружения, М	Наклон, мВ/дек
	$[LidH]\cdot[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$	ДБФ	ПВХ			
1	0.5	70.5	29.0	$\approx 10^{-7}$–10^{-2}	$\approx 6\times10^{-8}$	56 ± 2
2	1.0	70.0	29.0	1×10^{-7}–10^{-2}	3×10^{-8}	55.2 ± 0.2
3	2.0	69.0	29.0	5×10^{-7}–10^{-2}	4×10^{-8}	53.4 ± 0.3

Как следует из полученных результатов, сенсор на основе мембраны №2, имел наилучшие характеристики. Этот сенсор продемонстрировал почти нернстовский отклик в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-7} – 1 \times 10^{-2}$ моль/л при pH 4,0–7,5 и нижний предел обнаружения 3×10^{-8} моль/л. Кроме того, датчик показал стабильность, хорошую воспроизводимость и быстрый отклик.

Влияние распространённых неорганических катионов на характеристики сенсора были исследованы методом смешанных растворов [209]. Измерения проводили с использованием модельных растворов, содержащих постоянную концентрацию мешающего катиона (0,01 моль/л). Рассчитанные значения коэффициентов селективности ($pK^{сел}_{LidH/B}$) показаны в таблице 6.12.3. Эти значения ясно указывают на то, что LidH-сенсор был более селективен к катиону лидокаина по сравнению с другими протестированными катионами.

Таблица 6.12.3. Коэффициенты селективности для LidH-сенсора

Мешающий катион, B	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{+2}	Sr^{+2}	Ba^{+2}	NH_4^+
$pK^{сел}_{LidH/B}$	4.7	4.1	3.4	3.1	2.8	<5	<5	4.8	3.7

На основе полученного сенсора был разработан метод для определения распространённых местных анестетиков, в том числе в моче [210]. Местные анестетики (МА) – препараты, которые обратимо блокируют проведение электрических импульсов по нервным волокнам. Эти препараты использовались в качестве основных компонентов клинической анестезии и всё чаще используются для лечения острой и хронической боли новыми и инновационными способами [211-213]. Почти все применяемые МА представляют собой органические амины, состоящие из липофильного ароматического кольца, промежуточной сложноэфирной или амидной связи (длиной 6–9 Å) и третичного амина.

Получены сенсоры с использованием разных пластификаторов (таблица 6.12.4), причём мембраны с дибутилфталатом и бис(1-бутилпентил)адипинатом демонстрировали наилучшие потенциометрические параметры.

Таблица 6.12.4. Потенциометрические характеристики $LidH^+$- и $ProH^+$ -сенсоров с различными пластификаторами

п/п	Активный компонент	Пластификатор	Первичный ион	Уравнение	Диапазон линейности
1	$LidH[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$	ДБФ	$LidH^+$	$\Delta E = 57.3 \log c + 322.9$ ($R^2 = 0.9997$)	10^{-2} - 10^{-7}
2		ББПА		$\Delta E = 57.7 \log c + 349.5$ ($R^2 = 0.9999$)	10^{-2} - 10^{-7}
3		ТЭГФ		$\Delta E = 56.0 \log c + 335.1$ ($R^2 = 0.9991$)	10^{-2} - 10^{-7}
4		о-НФОЭ		$\Delta E = 40.6 \log c + 229.7$ ($R^2 = 0.9981$)	10^{-2} - 10^{-7}
5	$ProH[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$	ДБФ	$ProH^+$	$\Delta E = 57.9 \log c + 290.5$ ($R^2 = 0.9996$)	10^{-2} - 10^{-7}
6		ББПА		$\Delta E = 57.8 \log c + 303.7$ ($R^2 = 0.9992$)	10^{-2} - 10^{-7}

ДБФ – дибутилфталат, ББПА – бис(1-бутилпентил)адипинат, ТЭГФ – трис(2-этилгексил) фосфат, о-НФОЭ – орто-нитрофенилоктиловый эфир

При выборе пластификатора основное внимание уделялось не только липофильности, но и его диэлектрической проницаемости. Наилучшие результаты продемонстрировали сенсоры на основе пластификаторов с низкой диэлектрической проницаемостью (ДБФ εr = 6,4; ББПА εr = 5,3). Напротив, датчики, изготовленные с использованием более полярных пластификаторов, таких как ТЭГФ (εr = 9,9) и о-НФОЭ (εr = 21,0), показали субнернстовский наклон и худшие значения по сравнению с описанными выше. Полученные результаты можно объяснить уравнением Игена-Денисона-Рамзи-Фуосса, которое описывает константу ассоциации ионно-парных комплексов [214]:

$logKass = -2.598 + 3 \log b + 247.5(|z_x z_y|/\varepsilon_\gamma b)$ (1)

где, ε_γ – относительная диэлектрическая проницаемость пластификатора; b(Å) – расстояние наибольшего сближения двух ассоциированных ионов; z_x и z_y – заряды ассоциированных ионов.

Поскольку пластифицированные ПВХ-мембраны относятся к средам с умеренной и низкой диэлектрической проницаемостью, значение константы ассоциации в первую очередь определяется третьим членом уравнения (1). Таким образом, степень ассоциации ионно-парных комплексов местный анестетик-кластер в мембранной фазе, образованной ДБФ или ББПА, выше.

Потенциометрические параметры на различные местные анестетики приведены в таблице 6.12.5. Как видно, сенсор показал нернстовский наклон (57,9 ± 0,3) мВ/дек в широком линейном диапазоне концентраций для всех испытанных соединений. Было обнаружено, что значения предела обнаружения составляют 0,7, 0,02 и 0,01 мкМ для ионов $ProH^+$-, $LidH^+$- и $ArtH^+$ соответственно.

Таблица 6.12.5. Характеристика мембраны на различные МА

Параметр	Аналит		
	Прокаин	Лидокаин	Артикаин
Наклон, мВ/дек	59.0 ± 0.3	59.6 ± 0.7	59.4 ± 0.5
Верхний предел, мВ	328 ± 2	328 ± 3	409 ± 2
Коэффициент корреляции, R^2	0.9998	0.9997	0.9996
Диапазон линейности, М	5×10^{-7}–1×10^{-2}	7×10^{-8}–1×10^{-2}	4×10^{-8}–1×10^{-2}
Предел обнаружения, М	1×10^{-7}	2×10^{-8}	1×10^{-8}
мкг/мл	0.024	0.005	0.003
Предел количественного измерения, М	5×10^{-7}	7×10^{-8}	4×10^{-8}
мкг/мл	0.118	0.016	0.012
Время отклика, t_{95}	18	20	22

На основе описанных свойств мембран был разработан новый метод потенциометрического определения МА. Как видно из таблицы 6.12.6, метод характеризуется широким диапазоном измерений с низкой степенью отклонения и хорошей воспроизводимостью. Средний процент извлечения составлял 98–102%, а значения ОСТ были менее 3,5%.

Таблица 6.12.6. Статистические данные определения МА, полученные прямыми потенциометрическими измерениями при pH 4,67

Образец №	Аналит	Заявлено (мг/мл)	Определено по методу (n=5)		
			Найдено, мг/мл	Отклонение, %	ОСТ, %
1	Lid·HCl	20.0	20.20 ± 0.30	101.0	1.19
2		20.0	19.95 ± 0.35	99.8	1.41
3		10.0	9.92 ± 0.09	99.6	0.73
4		100.0	100.5 ± 0.70	100.5	0.56
5	Pro·HCl	5.0	4.98 ± 0.09	99.7	1.45
6	Art·HCl	40.0	40.36 ± 0.62	100.9	1.24

ОСТ – относительное стандартное отклонение

Применение кластерных анионов бора в потенциометрии активно развивается последнее десятилетие. Более того, сенсоры на основе производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона используются в методе определения местных анестетиков. Изучение электродных параметров новых сенсоров носит не только фундаментальный характер, как определение гидрофобности кластерных анионов и изучение характера взаимодействия кластер-катион, но и прикладной характер, как расширение списка определяемых веществ и разработка новых потенциометрических методов. Благодаря своим уникальным свойствам кластерные анионы будут находить всё новые области применения, что доказывает активное развитие «кластерной» ионометрии.

ЛИТЕРАТУРА к главе 6

1. *Plesek J.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269.
2. *I.B. Sivaev V.I.B.* // Organomet. Chem. Res. Perspect. 2007. P. 1.
3. *Aftandilian V.D.* //, Pat. 3458531, n.d.
4. *Goddart T.P. Thatcher D.N.* //, Pat. 4135956, n.d.
5. *Heying T.L.* // Prog. boron Chem. 1970. V. 2. P. 119.
6. *Knoth W.H.* // Pat. 3354121, n.d.
7. *Hawthorne M.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 950.
8. *Lipscomb W.N.* // Boron Hydrides, New York. Amsterdam, Benjamin, 1963
9. *Peneroux J.* // No Title, Commisariat a 1'elergie atomique rapport CEA-R–4446, Cif-Suz-Yvette (France), 1973
10. *И.Б.Сиваев* // Рос.хим.ж. 2004. V. XLVIII. № 4. P. 109.
11. *Gabel D.* // Chim. Oggi 1996. V. October. P. 37.
12. а. *Sivaev I.B.*, *Bregadze V. I.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433. https://doi.org/10.1002/ejic.200900003

    б. *И.Б. Сиваев, В.И. Брегадзе, Н.Т. Кузнецов* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2002, 1256.
13. а. *M.F. Hawthorne* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 950.

    б. *Hawthorne M.E.* // Pure. Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 327
14. *A.H. Soloway, W. Tjarks, B.A. Barnum F.-G.*, *Rong, R.F. Barth, I.M. Codogni J.G.W.* // Chem. Rev 1998. V. 98. P. 1515.
15. *R.F. Barth, J.A. Coderre M.G.H.*, *Vicente T.E.B.* // Clin. Cancer Res. 2005. V. 11. P. 3987.
16. *D.S. Wilbur, M.-K. Chyan, D. K. Hamlin R.L.V.*, *T. J. Wedge M.F.H.* // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. P. 1226.
17. *D.S. Wilbur, D.K. Hamlin M.-K.C.*, *Brechbiel M.W.* // Bioconjugate Chem. 2008. V. 19. P. 158.
18. а. *И.Б.Сиваев, В.И.Брегадзе.* // Известия Академии наук. Серия химическая 2002. V. 8. P. 1256.

    б. *Жижин К.Ю., Малинина Е.А., Гоева Л.В. и др.* // Докл. АН. 1997. Т. 357. С. 206
19. *Soloway A.H., Tjarks W., Barnum B.A. et al.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 4. P. 1515. https://doi.org/10.1021/cr941195u
20. *Soloway, A.H.; Hatanaka, H.; Davis M.A.* // J. Med. Chem. 1967. V. 10. P. 714.
21. *Soloway A.H.* // No Title, Unpublishe, MA, Boston, 1965
22. *Jacobs, P.M.; Sneath, R.L., Jr.; Soloway, A.H.; Dey A.S.* // J. Pharm. Sci. 1976. V. 604. P. 65.
23. *Nakagawa, T.; Aono K.* // Chem. Pharm. Bull. 1976. V. 24. № 1976.
24. *Alam, F.; Soloway, A. H.; Barth, R. F.; Mafune, N.; Adams D.*, *M.; Knoth W.H.* // J. Med. Chem. 1989. V. 32. P. 2326.
25. *Peymann, T.; Lork, E.; Gabel D.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1355.
26. *Tachikawa S., Miyoshi T., Koganei H. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 82. P. 12325. https://doi.org/10.1039/c4cc04344h
27. *Pardridge W.M.* // Drug Deliv. 1996. V. 3. P. 99.
28. *Abbott N.J.. R.A.I.* // Mol. Med. Today 1996. V. March. P. 106.
29. *A. Semioshkin, J. Laskova, B. Wojtczak, A. Andrysiak, I. Godovikov, V. Bregadze* // J. Organomet. Chem. 2009. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.12.024. [61] W. M. Pardridge, Curr. Opin. Pharmacol. 2006, 6
30. *V.A. Brattsev V.I.S.* // Zh. Obs. Khim 1969. V. 39. P. 1175.
31. *] L.I. Zakharkin, A.V. Grebennikov A.I.L.* // Russ. Chem. Bull 1970. V. 19. P. 97.

32. *D. Slatkin, P. Micca, A. Forman, D. gabel, L. Wielopolski R.F.* // Biochem. Pharmacol. 1986. V. 35. P. 1771.

33. *P.G. Marshall, M.E. Miler, S. Grand, P.G. Micca D.N.S.* // No Title, 1989

34. *I.B. Sivaev V.I.B.* // Collect.Czech.Chem.Commun. 1999. V. 64. P. 783.

35. *Larsson, B.C.*, *J., Weinreich, R.E.* // No Title, Vol. II, C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1997

36. *G.B. Giovenzana, L. Lay, D. Monty, G. Palmisano L.*, *Panza* // Tetrahedron 1999. V. 55. P. 14123.

37. *A.V. Orlova, A.I. Zinin, N.N. Malysheva L.O.K.*, *I.B. Sivaev V.I.B.* // Russ. Chem. Bull 2003. V. 52. P. 2766.

38. *L.F. Tietze U.B.* // Chem. Eur.J. 1998. V. 4. P. 1179.

39. *N. Yamazaki, S. Kojima, N. V. Bovin, S. Andre S.G.*, *Gabius H.-J.* // Adv. Drug Deliv. Rev 2000. V. 43. P. 225.

40. *J. Carlsson, L. Gedda, C. Gronvik, T. Hartman A., Lindström, P. Lindström, H. Lundqvist, A. Lovqvist J., Malmqvist, P. Olsson, M. Essand, J. Ponten, S. Sjöberg B. et al.* // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys 1994. V. 30. P. 105.

41. *V. Tolmachev, H. Lundqvist, I. Sivaev, A. Orlova, S. Sjoberg, P. Olsson L.G.* // J.Labelled Compd.Radiopharm. 1997. V. 40. P. 122.

42. *L. Gedda, P. Ollson, J. Ponten J.C.* // Bioconjugate Chem 1996. V. 7. P. 574.

43. *S.C. Mehta D.R.L.* // Pharm. Res. 1996. V. 13. P. 344.

44. *Selverstone, B.; Sweet, W.H.; Robinson C.V.* // Ann. Surg. 1949. V. 130. P. 643.

45. *Плявник Н.В., Маслов М.А. С.Г.А.* // Биоорган. Химия. 2004. V. 30. P. 507.

46. *И.Д. Константинова Г.А.С.* // Успехи химии 1996. V. 65. P. 581.

47. *J.-D. Lee, M. Ueno, Y. Miyajima H.N.* // Org. Lett 2007. V. 9. P. 323.

48. *E. Justus, D. Awad, M. Hohnholt, T. Schaffran, K. Edwards, G. Karlsson, L. Damian D.G.* // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. P. 1287.

49. *T. Schaffran, F. Lissel, B. Samatanga, G. Karlsson, A. Burghardt, K. Edwards, M. Winterhalter, R. Peschka-Süss, R. Schubert D.G.* // J. Organomet. Chem. 2009. https://doi.org/DOI:10.1016/j.jorganchem.2008.12.044

50. *H. Nakamura, M. Ueno, J.-D. Lee, H.S. Ban, E. Justus P.*, *Fan D.G.* // Tetrahedron Lett 2007. V. 48. P. 3151.

51. *Znigniew J. Lesnikowski* // Collect.Czech.Chem.Commun. 2007. V. 72. P. 1646.

52. *M.-S. Koo, T. Ozawa, R.A. Santos, K.R. Lamborn A.W.*, *Bollen, D.F. Deen S.B.K.* // J. Med. Chem. 2007. V. 50. P. 820.

53. *M.F. Hawthorne A.M.* // Chem.Rev. 1999. V. 99. P. 3421.

54. *A. Orlova, O. Lebeda, V. Tolmachev, S. Sjoberg J.C.* // J. Labelled Compd. Radiopharm. 1999. V. 42. P. 735.

55. *Wilbur D.S.* //Pat. 5679322, 1997

56. *] D. Meyer B.F.S.* //, Pat. 5545397, 1996

57. *J.L. Martin-Jimenez, J.M. Carretero-Colon, A. MartinezSanz W.K.* // No Title, EP 0700918, 1996

58. *Fink K.*, *Uchman M.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. P. 213684. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684

59. *Hosmane N.S.*, ed. by // Boron Science: New Technologies and Applications, CRC Press, 2011

60. *Zhu Y., Prommana P., Hosmane N.S. et al.* // ACS Omega 2022. V. 7. № 7. P. 5864. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05888

61. *Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3497. https://doi.org/10.1039/c9cs00197b

62. *Ali F.*, *S Hosmane N.*, *Zhu Y.* // Molecules 2020. V. 25. № 4. P. 828. https://doi.org/10.3390/molecules25040828

63. *Evamarie Hey-Hawkins C.V.T.* // Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine, John Wiley & Sons Ltd, 2018

64. *Viñas I, Teixidor C.* // Future Med. Chem. 2013. V. 5. № 6. P. 617. https://doi.org/10.4155/fmc.13.41

65. *Cao K., Zhang C.-Y., Xu T.-T. et al.* // Molecules 2020. V. 25. № 2. P. 391. https://doi.org/10.3390/molecules25020391

66. *Zhu T.-C., Xing Y.-Y., Sun Y. et al.* // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 22. P. 3648. https://doi.org/10.1039/D0QO01019G

67. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // Chem. - A Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364. https://doi.org/10.1002/chem.201801602

68. *Ghebrehewet S.*, *MacPherson P.*, *Ho A.* // BMJ 2016. P. I6258. https://doi.org/10.1136/bmj.i6258

69. *Sederdahl B.K.*, *Williams J.V.* // Viruses 2020. V. 12. № 1. P. 89. https://doi.org/10.3390/v12010089

70. *Allen J.D.*, *Ross T.M.* // Hum. Vaccin. Immunother. 2018. V. 14. № 8. P. 1840. https://doi.org/10.1080/21645515.2018.1462639

71. *Fanfrlík J., Lepšík M., Horinek D. et al.* // ChemPhysChem 2006. V. 7. № 5. P. 1100. https://doi.org/10.1002/cphc.200500648

72. *Sivaev I.B.*, *Bregadze V.I.*, *Kuznetsov N.T.* // Russ. Chem. Bull. 2002. https://doi.org/10.1023/A:1020942418765

73. *Sivaev I.B.*, *Bregadze V.V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433. https://doi.org/10.1002/ejic.200900003

74. *Fujii S., Hashimoto Y., Suzuki T. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. № 1. P. 227. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.09.091

75. *B.T.S. Thirumamagal, Zhao X.B., Bandyopadhyaya A.K. et al.* // Bioconjug. Chem. 2006. V. 17. № 5. P. 1141. https://doi.org/10.1021/bc060075d

76. *Lesnikowski Z.J.*, *Shi J.*, *Schinazi R.F.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 581. № 1–2. P. 156. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00129-1

77. *Гараев Т.М., Гребенникова Т.В., Авдеева В.В. et al.* // Аминокислотное производное декагидро-клозо-декаборатного аниона и его противовирусная активность в отношении вируса гриппа А, 2021. https://patenton.ru/patent/RU2749006C1

78. *Hagemann H.* // Molecules 2021. V. 26. № 24. P. 7425.

79. *Matsuo, M.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Maekawa, H.; Takamura H.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 224103.

80. *Udovic, T.J.; Matsuo, M.; Unemoto, A.; Verdal, N.; Stavila, V.; Skripov, A.V.; Rush, J.J.; Takamura, H.; Orimo S.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3750.

81. *Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 3. P. 889. https://doi.org/10.1021/ic801448w

82. а. *Černý R.*, *Murgia F.*, *Brighi M.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162659

б. *Солнцев К.А., Иванов С.В., Сахаров С.Г. и др.* // Координац. химия. 1997. Т.23. С. 403

в. *Жукова Н.А., Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А. и др.* // Ж.неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 2939; 1980. Т. 25. С. 923; 1980. Т. 25. С. 690

г. *Ivanov S.V., Lupinett A.J., Miller S.M. at al* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 6419

д. *Ivanov S.V., Ivanova S.M., Miller S.M. at al* // Collect. Czech. Chem. Comm. 1997. V. 62. P.1310

е. *Ivanov S.V., Rockwell J.J., Anderson O.P. at al* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 7882

ж. *Ivanov S.V., Rockwell J.J., Lupinetti A.J. at al* // Advances in Boron Chemistry / Ed. W. Sibert / Cambridge, RCS. 1997. P. 430

з. *Ivanov S.V., Casteel B., Dantsin G. at al* // XII Inter. Confer. on Boron Chemistry, Platja d'Aro (Spain). 2008. Abstr. OCB2

83. *Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. № 6–7. P. 638. https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9

84. *Paskevicius M., Pitt M.P., Brown D.H. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 38. P. 15825. https://doi.org/10.1039/c3cp53090f

85. *Wu H., Tang W.S., Zhou W. et al.* // CrystEngComm 2015. V. 17. № 18. P. 3533. https://doi.org/10.1039/c5ce00369e

86. *Wunderlich J.A.*, *Lipscomb W.N.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 4. P. 4427.

87. *Duchêne L., Kühnel R.S., Stilp E. et al.* // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 12. P. 2609. https://doi.org/10.1039/c7ee02420g

88. *Murgia F.*, *Brighi M.*, *Černý R.* // Electrochem. commun. 2019. V. 106. № July. P. 106534. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106534

89. *Asakura R., Reber D., Duchêne L. et al.* // Energy Environ. Sci. 2020. V. 13. № 12. P. 5048. https://doi.org/10.1039/d0ee01569e

90. *Kim S., Oguchi H., Toyama N. et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09061-9

91. *Payandeh S.H., Rentsch D., Łodziana Z. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 2010046. https://doi.org/10.1002/adfm.202010046

92. *Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al.* // J. Power Sources 2018. V. 404. № August. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085

93. *Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 30. P. 4195. https://doi.org/10.1039/c7cc00794a

94. *Yoshida K., Sato T., Unemoto A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. № 10. https://doi.org/10.1063/1.4977885

95. *Brighi M.*, *Murgia F.*, *Černý R.* // Cell Reports Phys. Sci. 2020. V. 1. № 10. https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100217

96. *Kaszynski P., Huang J., Jenkins G.S. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 260. № pt 1. P. 315. https://doi.org/10.1080/10587259508038705

97. *Kaszynski P.* // Collect Czech Chem C. 1999. V. 64. P. 895.

98. *Kaszynski, P, Douglass A.* // J Organomet Chem 1999. V. 581. P. 28.

99. *Kaczmarczyk, A, Kolski G.* // J Phys Chem. 1964. V. 68. P. 1227.

100. *Abarca R.M.* // Nuevos Sist. Comun. e Inf. 2021. V. 2. № 29. P. 2013.

101. *Lu Q.L., Meng J.W., Song W.J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy 2013. V. 38. № 30. P. 13328. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.085

102. *Konda R., Deshmukh A., Titus E. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy 2017. V. 42. № 37. P. 23723. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.023

103. *Safronov A. V., Jalisatgi S.S., Lee H.B. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy 2011. V. 36. № 1. P. 234. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.120

104. *Muetterties EL, Balthis JH, Chia YT, Knoth WH M.H.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 444.

105. *Kelly MT, Wu Y, Brady JC H.M.* // No. 20050132640, 2005

106. *V.I. Korneev and V.V. Danilov* // Stroiizdat SPb, St. Petersburg, 1996

107. *Goeva, L.V., Malinina, E.A., Avdeeva V.V.*, *Kuznetsov, N.T., Skachkova, V.K., Grachev A.V.*, *Shaulov, A.Yu., and Berlin A.A.* // No Title, Patent 2 550 156, 2015

108. *Skachkovaa, V.K., E.A. Malinina, Goevab, L.V., Gracheva A.V., Avdeevab V.V., Shaulova A.Y. et al.* // Inorg.Mat. 2020. V. 56. № 6. P. 657.

109. *Skachkova V.K., Goeva L.V., Grachev A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 7. P. 736. https://doi.org/10.1134/S0020168515070146

110. *Goeva L.V., Skachkova V.K., Avdeeva V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 107.

111. *V.K. Skachkova, L.V. Goeva, A.V. Gracheva I.K.K., Malinina E.A., Shaulov A.Y. et al.* // Inorg.Mat. 2017. V. 53. № 2. P. 207.

112. *Malinina E.A., Skachkova V.K., Kozerozhets I. V. et al.* // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 1. P. 1.

113. *Schaeffer R.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 1006

114. *Beall H.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 637

115. *Hawthorne M.F., Pilling R.L.* // Inorg. Syn. 1967. V. 9. P. 16

116. *Knoth W.H., Muetterties E.L.* // J.Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 20. P. 66

117. *Jeffers W.* // J. Chem. Soc. 1919. P. 1963

118. *Parshall G.W.* // U.S. Pat. 3035949. 1962

119. *Packirsamy S.* // Prog. Polym. Sci. 1996. V. 21. P. 707

120. *Green J., Fein M.M., Mages N. at al* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 2. 1964. V. 2. P. 987

121. *Drinkard W.C.* // US Patent 3344108. 1967

122. *Seyferth W.S., Rees W.S*. Jr. // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 1006

123. *Hawthorne M.F., Pitochelle A.R. //* J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 1057

124. *Mirabelli M.G.L., Sneddon L.G. //* J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3305

125. *Mirabelli M.G.L., Lynch A.T., Sneddon L.G. //* Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. P. 655

126. *Sneddon L.G., Mirabelli M.G.L., LynchA.T. at al //* Pure and Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 407

127. *Pain R.T., Sneddon L.G. //* Inorganic and Organometallic Polymers II (Allcock H.R. and Wynne K.J. Eds). 1994. 358

128. *Yajima S., Hayashi J. and Okamura K.* // Nature. 1977. 266. 521

129. *Riccitello S.R., Hsu M.T.S. and Chen* // U.S. Patent 4987201. 1991.

130. *Riedel R., Kienzle A., Szabo V. and Mayer J.* // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 3931

131. *Su K. and Sneddon L.G.* // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 10; 1993. V. 5. P. 1659

132. *Packirisamy S., Schwam D. and Litt M.H.* // Polym. Prepn. 1993. V. 34(2). P. 197; J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 308; Macromolecules: Current Trends, I pp 92, Allied Publishers, New Delhi. 1995

133. а. *Tachikawa S., Miyoshi T., Koganei H. at al* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 12325

б. *Hawthorne M.F. // In: Boron Chemistry at the Beginning of the 21st Centry. Ed. Yu.N. Bubnov. Moscow OOO Rocos, 2003.*

в. *Hawthorne M.F. and. Shelly K. //* J. Nenro-Oncology 1977. V. 35. P. 2963.

г. *Sarma S.J., Khan A.A., Coswami L.N. at al* // Chem.-A. Eur. J. 2016. V. 22. P. 12715.

134. *Voloshin Y., Belaya I., Krämer R.* // Cage Metal Complexes Clathrochelates Revisited, Springer Int. Publ. 2017.

135. *Caputo R., Garroni S., Olid D. at al* // Phys. Chemistry Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 15093.

136. *Rao M.H., Muralidharan* // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 105

137. *Jiao N., Zhang Y., Liu L. at al* // J. Mater Chem. A. 2017. V. 5. P. 13341.

138. *Chinnam A.K., Petrutik N., Wang K. at al* // J. Mater Chem. A. 2018. V. 6. P. 19989.

139. *Kirkeminde A., Spurlin S., Draxler-Sixta L. at al* // Angew. Chem. Ind. Ed. 2015. V. 54. P. 4203

140. *Cui C., Gan L., Heggen M. at al* // Nature Materials. 2013. V. 12. P. 765.

141. *Xu X., Zhang X., Sun H. at al* // Angew. Chem. Inter Ed. 2014. V. 53. P. 12522.

142. *Qi B., Wu C., Li D. at al* // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 2285.

143. *Qi B., Wu C., Liu Y. at al* // ACS Applied Nano Materials. 2019. V. 2. P. 4377.

144. *Qi B., Wu C., Liu Y. Zhang H.* // ChemNanoMat. 2019. V. 5. P. 1209.
145. *Qi B., Li. X, Sun B. at al* // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 19846.
146. *Qi B., Du L., Yao F. at al* // Applied Materials and Interfaces. 2019. V. 11. P. 23445.
147. *Zhao X., Yao C., Chen H. at al* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 20945.
148. *Zhao X., Yang Z., Wang W. at al* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 7171.
149. *Yao Y., Zhu S., Wang H. at al* // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 1496.
150. *Webber M.J., Apple E.A., Meijer E.W., Langer R.* // Nature Materials. 2016. V. 15. P. 13.
151. *Bai H., Lu H., Fu X. at al* // Biomacromolecules. 2018. V. 19. P. 2117.
152. *Tonga G.Y., Jeong Y., Duncan B. at al* // Nature Chemistry . 2015. V. 7. P. 597.
153. *Zhang C., Shafi R., Lampel A. at al* // Angew. Chem. Inter Ed. 2017. V. 56. P. 14511.
154. *Bräuer T.M., Zhang Q., Tiefenbacher K. at al* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 17500.
155. *Pinalli R., Dalcanale E.* // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 399.
156. *Fucuhara G.* // Polymer Journal. 2015. V. 47. P. 649.
157. *Nardis S., Pomarico G., Tortora L. at al* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 18638.
158. *Fletcher S.P., Dumar F., Pollard M.M., Feringa B.L.* // Science. 2005. V. 310. P. 80.
159. *Eelkema R., Pollard M.M., Vicario J. at al* // Nature. 2006. V. 440. P. 163.
160. *Green J.E., Wook Choi J, Boukai A. at* al // Nature. 2007. V. 445. P. 414.
161. *Assaf K.I., Nau W.M.* // Angew. Chem. Inter Ed. 2018. V. 57. P. 13968.
162. *Assaf K.I., Ural M.S., Pan F. at al* // Angew. Chem. Inter Ed. 2015. V. 54. P. 6852.
163. *Assaf K.I., Gabel D., Zimmermann W., Nau W.M.* // Org. Biomolec. Chem. 2016. V. 14. P. 7702.
164. *Assaf K.I., Suckova O., Danaf N.* // Org. Lett. 2016. V. 18. P. 932.
165. *Wang W., Wang X., Cao J. at al* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 2098.
166. *Wang W., Wang X., Xiang C. at al* // ChemNanoMat. 2019. V. 5. P. 124.
167. *Assaf K.I., Hennig A., Peng S. at al* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4616.
168. *Warneke J., Jenne C., Bernarding J. at al* // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 6300.
169. *Zang X., Dai H., Yan H. at al* // J. Amer. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 4334.
170. *Paskevicius M., Pitt M.P., Brown D.H. at al* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 15825.
171. *Ikeshoje T., Yasaku S. at al* // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 5407.
172. *Udovic T.J., Matsuo M., Unemoto A. at al* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3750.
173. *Kweon K.E., Varley J.B. Shea P. at al* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 9142.
174. *Verdal N., Her J.-H., Stavila V. at al* // J. Solid. State Chem. 2014. V. 212, P. 81.
175. *Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsh D. at al* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4195.
176. *Sadikin Y., Schonwink P., Brighi M. at al* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 5006.
177. *Tang W.S., Matsuo M., Wu H. at al* // Euergy Storage Materials. 2016. V. 4. P. 79.
178. *Toyama N., Kim S., Oguchi H. at al* // J. Eurgy Chem. 2019. V. 38. P. 84.
179. *Sharma M., Sethio D., Lawson L.M. at al* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 1807.
180. *Yoshida K., Sato T., Unemoto A. at al* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 103901.
181. *Solonin A.V., Dimitrievska M., Skoryunov R.V. at al* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 1000.
182. *Burankova T., Duchêne L., Lodziana Z. at al* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 17693.

183. *Verdal N., Udovic T. J., Stavila V. at al* // J. Phys. Chem. C. 2014.V. 118. P. 17483.
184. *Duchêne L., Lunghammer S., Burankova T. at al* // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 3449.
185. *Murgia F., Brighi M., Černý R.* // Electrochem. Commun. 2019. V. 106. P. 106534.
186. *Hansen B.R.S., Paskevicius P., Jorgensen M. at al* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 3423.
187. *Marshall C.E., Krinbill C.A.* // The Electrochemical Properties of Mineral Membranes. V., J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1814.
188. *Blanc H.Le, OliverJr.* // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes. 1969. V. 193, Issue 2, P. 350.
189. *Fain John N.,* // Effect of K^+, Molecular Pharmacology. 1968. V.4 (4) P. 349.
190. *Benz R.* // Biophysical Journal. 1988. V. 54, Issue 1. P. 25.
191. *Копытин А.В., Жижин К.Ю., Урусов Ю.И., Мустяца В.Н., Кокунов Ю.В., Кузнецов Н.Т.* // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, С. 779.
192. *Malon A., Radu A., Qin W., Ceresa A., Maj–Zurawska M., Bakker E., Pretsch E.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 3865
193. *Копытин А.В., Жижин К.Ю., Урусов Ю.И., Мустяца В.Н., Ю.В., Кузнецов Н.Т.* // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, С. 203.
194. *Bulgariu L., Radecka H., Pietraszkiewicz M., Pietraszkiewicz O.* // Anal. Lett. 2003. V. 36. P. 1325.
195. *Pimenta A.M., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M.* // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 470 P. 185.
196. *Hassan S.S.M., Mahmoud W.H., Elmosallamy M.A.F., Almarzooqi M.H.* // Pharmazie. 2003. V. 58 P. 29.
197. *Xu L., Yuan R., Chai Y.-Q., Wang X.-L.* // Anal. Bioanal. Chem 2005. V. 381. P. 781.
198. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. //* Electroanalysis. 1999. V 11. P. 915.
199. *Bakker E., Pretsch E., Bühlmann P.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 1127.
200. *Bakker E.* // Electroanalysis. 1997. V. 9. P. 7
201. *Sokalski T., Ceresa A., Zwickl T., Pretsch E.* // J. Am. Chem. Soc. 1997 V. 119 P.11347.
202. *Sokalski T., Zwickl T., Bakker E., Pretsch E. //* Anal. Chem. 1999. V. 71 P. 1204.
203. *Sokalski T., Ceresa A., Fibbioli M., Zwickl T, Bakker E., Pretsch E. //* Anal. Chem. 1999. V. 71 P. 1210.
204. *Ceresa A., Sokalski T., Pretsch E. //* J. Electroanal. Chem. 2001. V. 501 P. 70.
205. *Zwickl T., Sokalski T., Pretsch E.* // Electroanalysis. 1999. V.11 P. 673.
206. *Qin W., Zwickl T., Pretsch E.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 3236.
207. *Копытин А.В., Жижин К.Ю., Турышев Е.С., Кубасов А.С., Шпигун Л.К., Кузнецов Н.Т. //* Патент. 2020. RU 2725157 C1.
208. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Inorganica Chimica Acta. 2021. V. 5141. P. 119992.
209. IUPAC, Recommendation for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes. 1995. J Pure Appl. Chem. 67. P. 507.
210. *Turishev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Kubasov A.S., Zhizhin K.Yu, Kuznetsov N.T. //* Talanta. 2022. V. 2411. P. 123239.
211. *Lirk, P., Hollmann, M.W., Strichartz, G. //* Anesthesia and Analgesia, (2017) 126 (4), pp. 1381-1392.
212. *Bezerra M.M., Leão R.A.C., Miranda L.S.M., de Souza R.O.M.A.* // Tetrahedron. 2020. 76 (47), art. no. 131628.
213. *Taylor A., McLeod G.* // BJA Education. 2020. V. 20 (2). P. 34.
214. *Gordon J.* // Organic Chemistry of Electrolytes Solutions. 1979. P. 712.

Глава 7
Quo vadis Boranes, или есть ли жизнь за пределами икосаэдрического барьера

В предыдущих главах читатель познакомился с поистине уникальными объектами в химии – *клозо*-бороводородными анионами $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12) различной нуклеарности, которые, включая их производные, с разной степенью интенсивности исследуются в рамках неорганической и координационной химии на протяжении вот уже шести десятилетий [1-6]. Движущей силой прогресса в химии боранов служили как нетривиальность строения и химической связи в этих объектах, которые в итоге потребовали введения ряда новых концепций в классическую теорию химической связи и дали мощный импульс к развитию представлений о кластерах непереходных металлов в принципе, так и значительный потенциал практического применения борогидридов и их производных [7-8]. Среди потенциально значимых областей применения можно отметить катализ, конструкционные и функциональные материалы, керамикиэнергоёмкие вещества, фармацевтические препараты [3,8,9-11], и для большинства из этих приложений важен не только контроль нуклеарности, но и возможность создавать структуры, содержащие большое число атомов бора в скелете, многоатомные полиэдры. Однако среди всего многообразия синтезированных и синтезируемых соединений, содержащих такие кластеры, наибольшей нуклеарностью обладает анион $B_{12}H_{12}^{2-}$, который является самым стабильным и самым распространённым в ряду $B_nH_n^{2-}$ (n = 6-12) [1,2]. И если для металлов существование кластеров с большим числом атомов является явлением если не обыденным, то, как минимум, не экзотическим (например, фуллереноподобные In_{74} и $In_{48}Na_{12}$ [12], икосаэдрический Al_{13}^- [13], кластеры благородных металлов Au_{55} [14], большие кластеры палладия [15] и т. д.), то в случае $B_nH_n^{2-}$ химики остановились у 12-атомного барьера. И вопрос о том, почему для $B_nH_n^{2-}$ всё заканчивается на n=12 и заканчивается ли, является отнюдь не только интересной теоретической проблемой и пищей для размышлений, но и потенциальным препятствием к широкому практическому применению соединений, содержащих борогидрид-анионы.

Вопросы о возможности существования *клозо*-бороводородных кластеров $B_nH_n^{2-}$ с n > 12 серьёзно обеспокоили химиков, активно работавших в данной области, с конца 70-х годов прошлого века. Так, Липском с соавторами в 1977-78 гг. опубликовал серию работ по предсказанию структур клозо-борат-анионов с нуклеарностью выше 12 [16-18], в которых был высказан ряд предположений, давший стимул другим работам по данной проблеме. В [16] Брауном и Липскомом было предложено строение клозо-боратов $B_nH_n^{2-}$ с n = 13 – 24. Выбор геометрий основывался на некоторых аналогиях и соображениях общего характера, вытекающих из анализа известных данных о борогидридах. В частности, все структуры были дельтаэдрами (замкнутыми полиэдрами, имеющими только треугольные грани), при этом каждая

грань являлась либо равносторонним треугольником, либо была максимально приближена к нему. Всем анионам присваивался заряд 2-, а число электронов каркаса составляло 2(n+1). С каждым атомом бора должен был быть связан один терминальный атом водорода. По мнению авторов, именно этот набор требований является определяющим для соединений данного класса.

Атомы бора в вершинах имеют координационные числа 5, 6 или 7 (т.е. за вычетом одного экзо-атома водорода атомы бора. При этом с увеличением числа атомов бора в полиэдре среднее КЧ атомов бора возрастает. Из двух тенденций (ослабление каждой связи и увеличение числа контактов при увеличении общего размера кластера) до определённого значения n побеждает, очевидно, последняя, с чем связывают особую устойчивость аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, в котором все атомы бора имеют КЧ=6. Однако существование семи- и восьмикоординированных атомов бора указывает на то, что шестикоординированный бор в $B_{12}H_{12}^{2-}$ не является предельным случаем. Для дельтаэдрических клозо-полиэдров справедливы следующие соотношения:

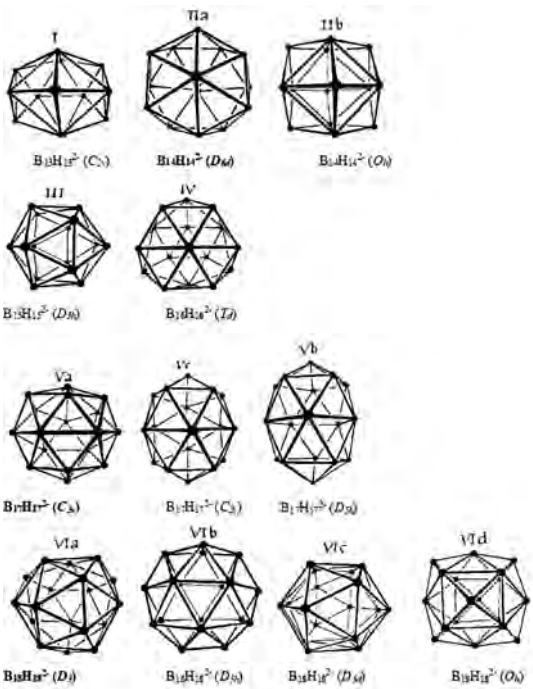
$e + 2 = v + f$ (1) – соотношение Эйлера, *e, v, f* – число ребер, вершин и граней, соответственно;

$\sum i(v_i)=2e$ (2), v_i= число вершин с порядком *I;*

$\sum v_i=v$ (3);

$3f = 2e$ (4).

С учётом этих соотношений, а также считая, что полиэдры должны быть по возможности высокосимметричными и, как минимум, иметь ось симметрии второго порядка или плоскость симметрии, авторы предложили набор полиэдров, представленных на рис. 7.1. В ряде случаев предложены несколько альтернативных структур.



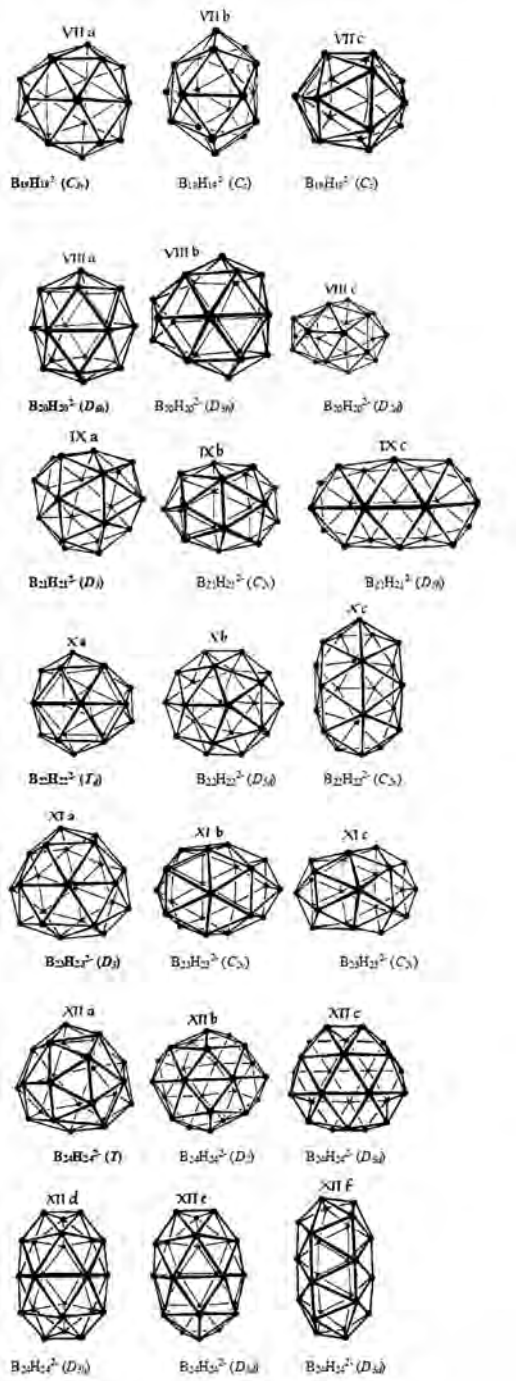


Рис. 7.1. Предложенные геометрии клозо-борат-анионов (n=13-24) по данным [16]. Предпочтительные по мнению авторов структуры выделены жирным шрифтом

Вопрос об относительной устойчивости предложенных конфигураций трактуется авторами следующим образом. Для 14-, 15-, 16-, 18-, 20-, 22- и 24-вершинников получаются высокосимметричные и высокосферичные полиэдры, не вызывающие подозрений в неустойчивости, при этом подходящее число рёбер v_6-v_6 может быть получено на основе 12 шестикоординированных атомов бора и дополнительных семикоординированных атомов. Для 13-, 17-, 19-, 21- и 23-вершинников полиэдры получаются менее сферичными и не такими симметричными, что может указывать на их сравнительно невысокую устойчивость. Так, в 13-вершиннике только десять атомов являются шестикоординированными. Вероятно, большие кластеры с чётным количеством вершин являются более устойчивыми, чем с нечётным (аналогично тому, как $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ устойчивее $B_9H_9^{2-}$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$). Тем не менее ни один из больших кластеров, по всей видимости, не превосходит по устойчивости $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Таблица 7.1. Энергия (Хартри, а.е.) на одну структурную единицу BH для ряда существующих и прогнозируемых борогидрид-анионов (по данным [16]).

Анион	Энергия, Хартри	Анион	Энергия, Хартри
$B_5H_5^{2-}$ [a]	-25.178	$B_{11}H_{11}^{2-}$ [a]	-25.257
$B_6H_6^{2-}$ [a]	-25.215	$B_{12}H_{12}^{2-}$ [a]	-25.276
$B_7H_7^{2-}$ [a]	-25.232	$B_{14}H_{14}^{2-}$ (IIa)	-25.260
$B_8H_8^{2-}$ [a]	-25.238	$B_{16}H_{16}^{2-}$ (IV)	-25.249
$B_9H_9^{2-}$ [a]	-25.249	$B_{17}H_{17}^{2-}$ (Vb)	-25.257
$B_{10}H_{10}^{2-}$ [a]	-25.259		

[a] – *существующая экспериментальная структура*

Для ряда существующих и прогнозируемых борогидрид-анионов были выполнены полуэмпирические квантовохимические расчёты по методу PRDDO (частичное сохранение двухатомного дифференциального перекрывания [19]). Данные, приведённые в табл. 7.1, свидетельствуют о том, что энергии на структурную единицу реальных и предсказанных *клозо*-борат-анионов вполне сравнимы между собой, при этом самым устойчивым энергетически действительно является $B_{12}H_{12}^{2-}$. Кроме того, анализ HOMO-LUMO щели подтверждает хорошее разделение этих орбиталей по энергии и подтверждает обоснованность заряда 2- для анионов, при этом для структуры IIb авторами также допускается заряд 8- (что выглядит несколько оптимистичным в контексте того, какую роль должен играть этот анион), а для структуры IV – заряд 4-.

В итоге авторы приходят к качественному критерию: для больших клозо-кластеров бора должно выполняться соотношение: $v_5 = 12$, $v_6 = n - 12$. При этом с увеличением размера кластера нужно принимать во внимание следующие четыре фактора.

1. Добавление вершин типа v_6 увеличивает среднее КЧ атомов бора, что должно работать на стабильность кластеров.
2. Увеличение размеров полиэдра уменьшает количество и силу взаимодействий между атомами бора, находящимися на противоположных сторонах, что может снижать прочность кластеров.

3. Направление гибридизованных орбиталей приобретает проблематичный характер по мере увеличения кластера, что негативно сказывается на его устойчивости.
4. По мере увеличения количества атомов бора падает эффективный заряд каждого из них, что в конечном счёте может приводить к нарушению принципа двухзарядности анионов.

Если ещё добавить и потенциальные кинетические факторы, влияющие на устойчивость структур во времени, то становится ясно, что ввиду многообразия переменных и их разнонаправленного влияния говорить об устойчивости больших борогидрид-анионов дельтаэдрического типа только на основе топологического подхода лишено большого смысла. Липском с соавторами дополнил этот подход анализом молекулярных орбиталей и расширенными данными по энергии на единицу BH на основании расчётов тем же методом PRDDO с минимальным базисным набором [17, 18].

Пятнадцать структур *клозо*-борат-анионов были выбраны в [18] для детального анализа. В основном авторы опирались на структуры, предложенные в [16] (см. рис. 7.1). Однако некоторые предсказания были изменены или дополнены: для структуры I был предложен вариант с 10, а не 8 шестикоординированными атомами бора (см. рис. 7.2, структура A), а структуры D и L вообще не рассматривались в [16].

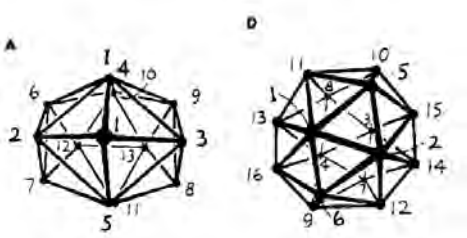


Рис.7.2. Альтернативные структуры $B_{13}H_{13}^{2-}$ (C_{2v}, A), $B_{16}H_{16}^{2-}$ (D_2, D) и по данным [18].

Прежде всего данные расчётов для $B_nH_n^{2-}$ с n=5-10, 12 показали совпадение теоретически рассчитанных и экспериментальных геометрий, что позволило авторам использовать этот метод для расчётов гипотетических структур. При анализе гипотетических структур анализ МО также показал, что, несмотря на то, что *клозо*-борат-анионы, как правило, должны иметь заряд 2-, в некоторых особых случаях канонические орбитали могут иметь полную симметрию структуры только для нейтральной молекулы. Таких случаев было обнаружено три: $B_{16}H_{16}$ (структура IV на рис. 7.1), $B_{19}H_{19}$ (структура VIIa на рис. 7.1) и $B_{22}H_{22}$ (структура Xa на рис. 7.1); соответственно, эти кластеры рассматривались как незаряженные. Однако для любой структуры, описываемой точечной группой, у которой нет вырожденных (E или T) представлений (например, C_{2v}), полной симметрией будет обладать кластер с любым зарядом. Поэтому в случае малых значений HOMO-LUMO щели ΔE ($|E_{LUMO} - E_{HOMO}| = \Delta E$) для установления необходимости электронейтральности кластера требуются дополнительные расчёты, которые авторы не производили.

В табл. 7.2. сведены энергии на одну структурную единицу BH ($\bar{E}$) и ΔE (Хартри) для ряда прогнозируемых *клозо*-борогидрид-анионов и нейтральных молекул (по данным [18]), на основании первой величины оценивается выгодность структуры, а на основании второй – обоснованность заряда 2-.

Таблица 7.2. Энергии на одну структурную единицу BH ($\bar{E}$) и HOMO-LUMO щель ΔE (Хартри, а.е.) для ряда прогнозируемых *клозо*-борогидрид-анионов и нейтральных молекул (по данным [18]).

структура[a]	$\bar{E}$, Хартри	ΔE, Хартри
(A) дианионы (заряд 2-)		
13 (C_{2v}, I)[b]	25.260	0.407
14 (D_{6d}, IIa)[b]	25.266	0.477
14 (O_h, IIb)	25.218	0.200
15 (D_{3h}, III)[b]	25.260	0.341
16 (D_2)[b]	25.262	0.381
16 (D_{2d})	25.247	0.354
16 (D_{2h})	25.241	0.210
17 (C_{2v}, Va)	25.257	0.328
17 (D_{5h}, Vb)[b]	25.267	0.444
17 (C_{2v}, Vc)[b]	25.261	0.388
18 (D_3, VIa)	25.256	0.402
18 (D_{3h}, VIb)	25.253	0.440
18 (D_{3d}, VIc)[b]	25.262	0.292
18 (O_h, VId)[b]	25.242	0.408
19 (C_s, VIIb)	25.254	0.330
19 (C_s, VIIc)[b]	25.261	0.343
20 (D_{6h}, VIIIa)[b]	25.259	0.392
20 (D_{3h}, VIIIb)[b]	25.262	0.367
20 (D_{2d}, VIIIc)	25.256	0.241
21 (D_3, IXa)[b]	25.261	0.407
21 (C_{2v}, IXb)	25.255	0.283
21 (D_{3h}, IXc)	25.251	0.383
22 (D_{5d}, Xb)	25.251	0.340
22 (C_{2v}, Xc)	25.256	0.368
22 (D_{5d})[b]	25.251	0.397
23 (D_3, XIa)	25.255	0.331
23 (C_{2v}, XIb)	25.255	0.292
23 (C_{2v}, XIc)	25.250	0.275
24 (T, XIIa)	25.257	0.384
24 (D_2, XIIb)	25.254	0.219
24 (D_{3h}, XIId)	25.247	0.328
24 (D_{3d}, XIIe)	25.249	0.368
24 (D_{3d}, XIIf)	25.252	0.236
(B) нейтральные молекулы (заряд 0)		
16 (T_d, IV)[b]	25.244	0.300
19 (C_{3v}, VIIa)[b]	25.243	0.293
22 (T_d, Xa)[b]	25.249	0.291

a – Симметрия и номер структуры указаны для структур на рис. 7.1.
b – Отмеченные структуры выбраны для более детального обсуждения на основании данных, приведённых в таблице

Анализ показывает, что для нейтральных структур B_nH_n с n=16, 19 и 22 существуют и стабильные варианты с зарядом 2-. Также обращает на себя внимание то, что тенденции в изменении $\bar{E}$ и ΔE для вариантов геометрии с одинаковым n, как правило, совпадают. Для многих структур ΔE находится в интервале 0.35-0.50 Хартри, что подтверждает высокую стабильность заряженных кластеров. Исключением является $B_{18}H_{18}^{2-}$, где для различных структур $\bar{E}$ и ΔE находятся в противофазе.

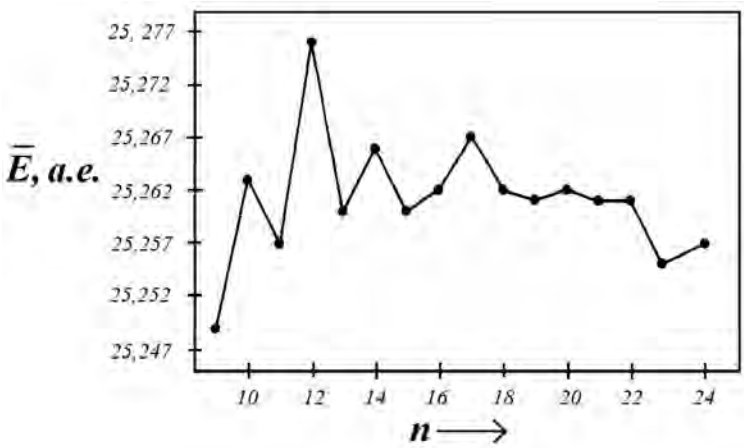


Рис. 7.3. Рассчитанная энергия (Хартри, а.е.) на единицу BH ($\bar{E}$) для $B_nH_n^{2-}$ (n=9=24) по данным [18].

На рис. 7.3 представлены значения $\bar{E}$ для наиболее стабильных форм $B_nH_n^{2-}$ (n = 9 = 24). Видно, что прогнозируемая ранее большая энергетическая выгода кластеров с чётным числом атомов бора в явном виде подтверждается только для n = 9-14, для кластеров с бóльшей нуклеарностью эта закономерность либо прямо нарушается, либо разница по энергии становится пренебрежимо малой. Более того, наличие ярко выраженного преимущества в энергии $\bar{E}$, наблюдаемое для $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ по отношению к $B_{11}H_{11}^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$, в принципе не наблюдается для кластеров после n = 17, где энергии выравниваются и наступает даже некоторый небольшой спад. Из этих тенденций авторы [18] делают вывод о том, что не следует ожидать кластеров с высокой устойчивостью для n > 22.

Также обращает на себя внимание очень большая разница в энергиях между $B_{12}H_{12}^{2-}$ и следующими по энергетической выгодности кластерами. Такая «термодинамическая воронка» может в определённой мере быть ответственной за отсутствие больших, чем $B_{12}H_{12}^{2-}$, анионов. Хотя если рассматривать только энергетические факторы, то анионы с n = 14 и 17, казалось бы, должны быть распространены не меньше, чем $B_{10}H_{10}^{2-}$. Авторы [18], очевидно, осознавая неоднозначность таких умозаключений, не настаивают на их однозначной верности и даже предлагают модель устойчивого борогидрида с n=32 (см. рис. 7.4). Однако ограничения метода PRDDO и вычислительных мощностей того времени не позволили провести вычисления для кластеров с n>24.

Рис. 7.4. Прогнозируемая геометрия 32-атомного борогидридного кластера (I_h).

Через 10 лет, в 1988 г., Фаулер с соавторами вернулись к расчётам $B_{32}H_{32}$ и рассчитали энергию икосаэдрического иона с различными зарядами (+4; -2; -8) на уровне HF/STO-3G, а также с минимальным базисом [20]. Результаты расчётов определённо указали на наибольшую устойчивость I_h конфигураций с зарядом 2-, но авторам не удалось сделать однозначного вывода о структуре граничных орбиталей (конфигурации $(T_{1g})^6$ и $(T_{1u})^6$ имели энергии в пределах нескольких МэВ и в пределах точности метода были неразличимы). После этого была выполнена частичная оптимизация структуры, которая показала, что вблизи минимума энергии разница между $(T_{1g})^6$ и $(T_{1u})^6$ достигает ~ 0.5 эВ в пользу первой, но отметили её чувствительность к размеру базиса.

Анализ расчётных данных по разным вариантам структур с одинаковым n также позволил несколько пересмотреть важность максимальной сферичности полиэдров. Прямой корреляции между сферичностью и $\bar{E}$ для наиболее стабильных форм $B_nH_n^{2-}$ обнаружено не было. Соответственно, критерий сферичности является довольно грубым приближением, позволяющим отсеять только самые неразумные формы полиэдров.

Несколько позднее, в 1992 г. Липском вернулся к вопросу о прогнозировании возможных структур *клозо*-боратов под несколько иным углом, а именно используя аналогию с фуллеренами [21]. Опираясь на ряд соображений топологического характера (симметрия; равенство между: 1) числом граней фуллерена и вершин борана, 2) между числом граней борана и вершин фуллерена, 3) между числом контактов в боране и фуллерене; общая сферичность), авторы [21] предложили аналогию между C_8 и $B_6H_6^{2-}$, C_{20} и $B_{12}H_{12}^{2-}$, а также гипотетические аналоги фуллеренов: $B_{16}H_{16}$ как аналог C_{28}, $B_{32}H_{32}$ как аналог C_{60}, $B_{37}H_{37}$ как аналог C_{70}, $B_{42}H_{42}$ как аналог C_{80}. При этом гипотетическим *клозо*-боранам авторы не сочли возможным приписать какой-либо конкретный заряд или постулировать их нейтральность.

Ещё одним подходом к анализу возможных *клозо*-боратов $B_nH_n^{2-}$ с n>12 явилось их рассмотрение в терминах локализованных молекулярных орбиталей (LMO) [18]. При этом было показано, что симметрия LMO, как правило, оказывается ниже полной симметрии молекулы/иона, что неудивительно для таких сложных высокосимметричных объектов. В рамках концепции «топологически разрешённых» структур, предполагающей, что связь в молекуле может быть представлена как линейная комбинация валентных структур, подчиняющихся чёткому набору правил, найти *единственную* локализованную LMO- структуру, наилучшим образом описывающую молекулу, далеко не всегда возможно. Для B_nH_n топологически разрешённая

структура должна иметь n трёхцентровых и ни одной двухцентровой связи. Для $B_nH_n^{2-}$ она должны иметь (n-2) трёхцентровых и 3 парных связи. Это делает большинство LMO-структур топологически запрещёнными, за исключением $B_{14}H_{14}^{2-}$ и $B_{16}H_{16}$ (см. рис. 7.5). Это ещё раз подчеркивает важность делокализованных взаимодействий при формировании борогидридов.

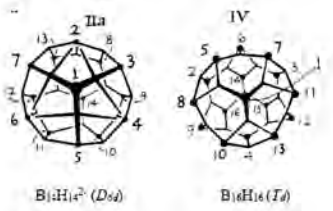


Рис. 7.5. Прогнозируемые LMO-структуры топологически разрешённых борогидридных кластеров. Жирным выделены основные доли связей

Несмотря на то, что в целом теоретические работы Липскома с соавторами давали оптимистичный прогноз возможности существования суперикосаэдрических борогидидных кластеров, за следующие 20 лет их синтетические поиски так и не увенчались успехом, что вызвало новую волну теоретических работ, ставящих цель прояснить или объяснить эту ситуацию. Здесь можно отметить работы группы Пола фон Раге Шлейера, который, глубоко интересуясь проблемами ароматичности, на новом уровне вернулся к квантовохимическим предсказаниям существования больших *клозо*-борат-анионов.

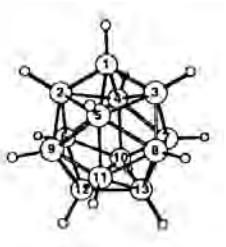


Рис. 7.6. Геометрическое строение гипотетического $B_{13}H_{13}^{2-}$ по данным [22].

В 1997 Шлейером с соавторами была опубликована гипотетическая структура $B_{13}H_{13}^{2-}$ по данным расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT, B3LYP/6-31G*) [22]. Частотный анализ подтвердил, что анион соответствует локальному минимуму энергии. Структура обладает симметрией C_{2v}, но отличается от ранее предложенной в [16, 18] (см. рис. 7.6). Интересно, что если более ранние оценки приписывали более высокий отрицательный заряд вершинам с большей координацией, то по данным [22] наиболее отрицательным зарядом обладает 4-координированный бор (-0.258), затем 5-координированные атомы (-0.173), а 6-координированные практически не заряжены (-0.037). Авторы попытались оценить термодинамический эффект образования $B_{13}H_{13}^{2-}$ согласно уравнению:

$B_{12}H_{12}^{2-}$ + BH (фрагмент) = $B_{13}H_{13}^{2-}$ (5).

Расчёты на уровне B3LYP/6-311+G** показали, что данная реакция слабо эндотермична с ΔE всего около 14 ккал/моль. Эта разница может считаться весьма малой, так как, для сравнения, реакция разложения $B_{12}H_{12}^{2-}$ = $B_{11}H_{11}^{2-}$ + BH (фрагмент) является сильно эндотермической с эффектом в ~107 ккал/моль, при этом $B_{11}H_{11}^{2-}$ существует. Из этого авторы делают вывод, что термодинамических препятствий к существованию $B_{13}H_{13}^{2-}$ нет. Данный вывод представляется излишне оптимистичным и не вполне обоснованным, так как модельные расчёты выполнены для 0 К и частиц в вакууме, и свидетельствуют они прежде всего от том, что термодинамически $B_{12}H_{12}^{2-}$ не должен распадаться в равновесных условиях, чего нельзя сказать о $B_{13}H_{13}^{2-}$, для которого условная реакция распада с образованием $B_{12}H_{12}^{2-}$ выгодна. Кроме того, авторы не принимают во внимание другие возможные равновесия в данной системе, что также снижает справедливость оценки.

Три года спустя Шлейер с соавторами опубликовал теоретические предсказания о крайне высокой стабильности нейтральной молекулы $B_{13}H_{13}$ [23].

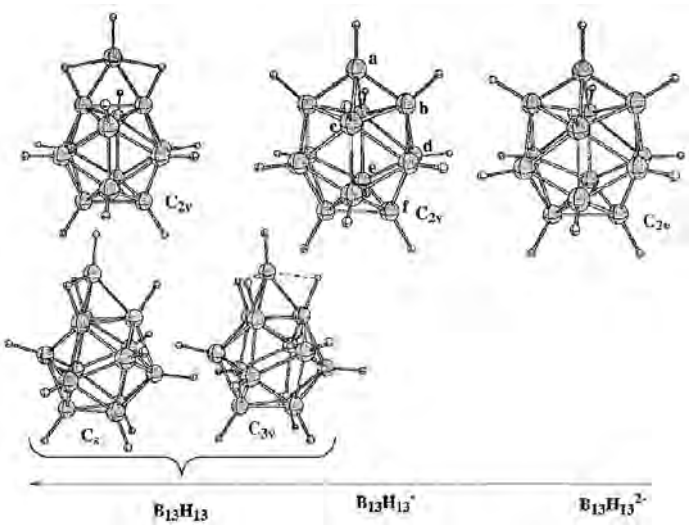


Рис. 7.7. Диаграмма переходов при ионизации $B_{13}H_{13}$ по данным [23]

Данные расчётов в рамках DFT на уровне B3LYP/6-31G* [22] предсказывают симметрию C_{2v} для $B_{13}H_{13}^{2-}$. Отталкиваясь от этого, авторы [23] рассчитали структуру анион-радикала $B_{13}H_{13}^{-}$, полученного удалением одного электрона с НОМО $B_{13}H_{13}^{2-}$, и она оказалась отвечающей локальному минимуму. При этом удаление ещё одного электрона приводит к тому, что атом бора на оси 2-го порядка становится частью трёхчленного мостикового цикла BBB, а терминальные водороды переходят в мостиковые положения (см. рис. 7.7, C_{2v}). Очевидно, движущей силой трансформации служит образование икосаэдрического скелета. Однако такая структура имеет одну мнимую частоту нормальных колебаний, т. е. является седловой точкой 1-го порядка, и её симметрия при оптимизации понижается до C_s. Этот нейтральный 13-вершинник является минимумом на уровне B3LYP/6-31G*, однако структура

с симметрией C_{3v} тоже является локальным минимумом на этом уровне, а при повышении уровня до B3LYP/6-311+G*//B3LYP/6-31G* + ZPE разница в энергиях между C_s и C_{3v} составляет только 0.2 ккал/моль в пользу первой, что меньше оценочной погрешности метода расчётов. Структура с симметрией C_{3v} получает дополнительную стабилизацию за счёт ароматичности лежащего в её основе фрагмента $B_{12}H_{12}^{2-}$.

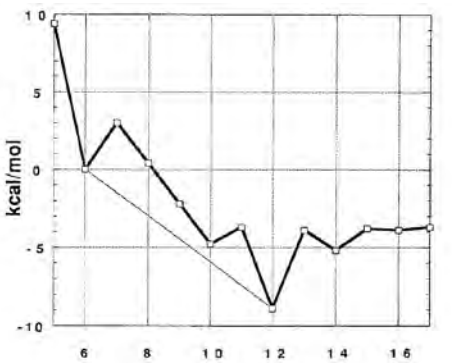


Рис. 7.8. Энергия стабилизации (ккал/моль) в зависимости от n для $B_nH_n^{2-}$ по данным [23]. Энергия определяется как энергетический выигрыш реакции $B_2H_2^{2-} + (n-2)BH_{inc} = B_nH_n^{2-}$, где BH_{inc} – это разница в энергии между B_3H_5 (плоская, C_{2v}) и B_2H_4 (этиленоподобная, D_{2h}).

Из рис. 7.8. следует, что от n=5 до n=12 энергия стабилизации, в целом, возрастает, хотя и не монотонно (минимумы на n=6 и 10 авторы связывают с эффектом дополнительной стабилизации), а с n=13 изменяется незначительно. Для нейтральных молекул B_nH_n ситуация резко отличается – максимальной энергией стабилизации (сравнимой с таковой для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$) обладает по данным расчётов $B_{13}H_{13}$ (см. рис. 7.9).

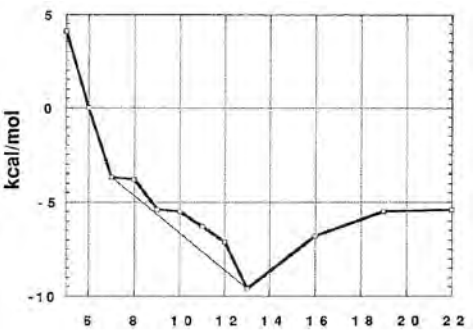


Рис. 7.9. Энергия стабилизации (ккал/моль) в зависимости от n для B_nH_n по данным [23]. Энергия определяется как энергетический выигрыш реакции $B_2H_2 + (n-2)BH_{inc} = B_nH_n^{\ 2}$, BH_{inc} определена выше.

Такую высокую энергию стабилизации авторы объясняют тем, что $B_{13}H_{13}$ в основе имеет высокостабильный каркас $B_{12}H_{12}^{2-}$ с шапкой в виде группы BH^{2+}. Это положение иллюстрирует т. н. «принцип шапки» (capping principle), когда полиэдр с шапкой сохраняет дополнительную энергию стабилизации *клозо*-полиэдра до добавления шапки.

Дополнительным индикатором стабильности являются энергии диспропорционирования (см. рис. 7.10), оцениваемые из уравнения:

$$2B_nH_n^{2-} = B_{n+1}H_{n+1}^{2-} + B_{n-1}H_{n-1}^{2-} \qquad (6).$$

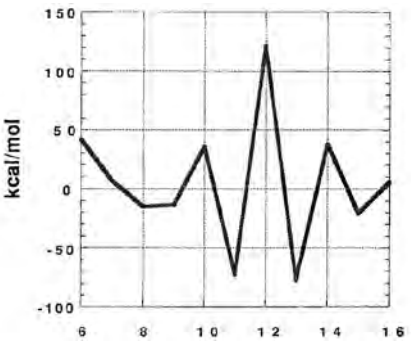


Рис. 7.10. Энергия диспропорционирования (ккал/моль) в зависимости от n для $B_nH_n^{2-}$ по данным [23].

$B_{12}H_{12}^{2-}$ в очередной раз демонстрирует самую высокую устойчивость по данным разнообразных индикаторов. Также в хорошем соответствии с другими данными находится высокая стабильность $B_{10}H_{10}^{2-}$. Интересным результатом является высокая энергия диспропорционирования $B_{14}H_{14}^{2-}$, что, по мнению авторов, делает его привлекательным кандидатом для поиска. Таким образом, DFT расчёты вновь указывают на перспективность поиска суперикосаэдров B_nH_n и $B_nH_n^{2-}$, хотя и демонстрируют тенденцию для больших дианионов к выравниванию энергетических различий, что предполагает сложность выделения конкретной формы в ряду очень близких по энергии структур.

В 1997 г. Ли с соавторами опубликовали теоретическое исследование гипотетической структуры $B_{16}H_{16}^{2-}$ и нейтральной молекулы $B_{16}H_{16}$ на уровне HF/6-31G [24]. Авторы подвергли оптимизации 4 структуры: $B_{16}H_{16}^{2-}$ (D_2 и T_d), $B_{16}H_{16}$ (D_2 и T_d). В результате локальные минимумы удалось получить только для $B_{16}H_{16}^{2-}$ (D_2) и $B_{16}H_{16}$ (T_d) (см. рис. 7.11). При этом $B_{16}H_{16}^{2-}$ (D_2) отличается по геометрии от предсказанного в [16]. Липском с соавторами предложили структуру с четырьмя связями между 7-кооридированными борами, в то время как в оптимизированной в [24] структуре этих связей нет. Авторы видят в этом явную закономерность, так как связи между 7-координированными борами слабее, чем между 7- и 6-координированными, структура со связями первого типа будет обладать более высокой энергией. Расчёты Ли с соавторами также показали, что при близких энергетических характеристиках $B_{16}H_{16}^{2-}$ обладает существенно более низким потенциалом ионизации, чем $B_{16}H_{16}$ (~0.2 эВ против ~11.8 эВ), что должно означать лёгкость окисления первого до нейтральной молекулы, т. е. относительную редокс-нестабильность.

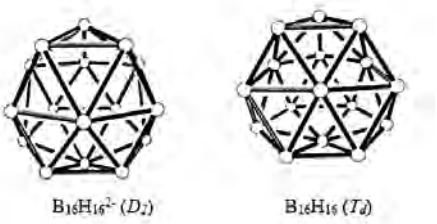


Рис. 7.11. Геометрии каркасов дианиона и нейтральной молекулы 16-вершинного борогидрида по данным [24].

В 1998 г. Шлейер с соавторами опубликовал подробное теоретическое исследование, в фокусе которого вынесенным в заголовок был вопрос, почему неизвестны $B_nH_n^{2-}$ (n=13-17) [25].

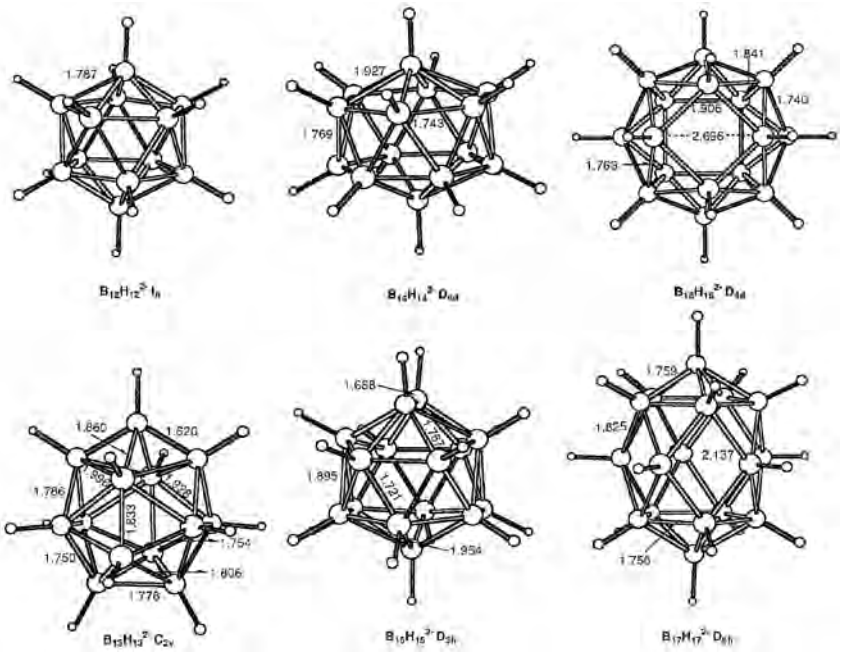


Рис. 7.12. Оптимизированные (B3LYP/6-31G*) геометрии $B_nH_n^{2-}$ (n=12-17) по данным [25].

Следует отметить, что авторы пытались поднять уровень вычислений и оптимизировать все структуры с расширенными базисами качества TZ (утроенная зета), дополненными диффузными и поляризационными функциями (6-311+G**). Однако для n=15 и 17 не удалось добиться сходимости поля, и в конечном счёте были представлены результаты оптимизации на уровне B3LYP/6-31G* с базисом качества DZ (удвоенная зета). Геометрии кластеров в большинстве случаев соответствуют предложенным ранее Липскомом с соавторами [16-18], за исключением $B_{16}H_{16}^{2-}$, для которого минимальная структура описывается в рамках группы D_{4d}, а не

D_2 (см. рис. 7.12). Для $B_{13}H_{13}^{2-}$ предложена только симметрия C_{2v}, что обусловлено его образованием путем добавления нейтральной группы BH к икосаэдру $B_{12}H_{12}^{2-}$.

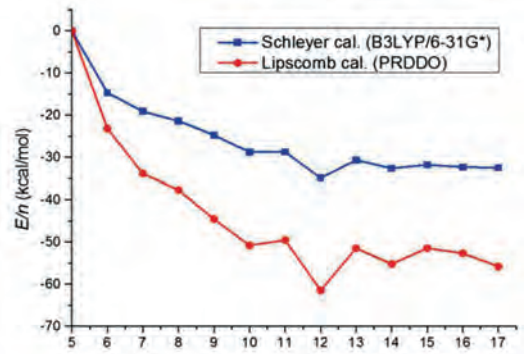


Рис. 7.13. Энергия стабилизации (E/n=Ē) в зависимости от n для $B_nH_n^{2-}$ по данным [18] (красная кривая) и [25] (синяя кривая).

Полные данные расчёта равновесных геометрий и энергетических характеристик целого ряда борогидридов представлены в табл. 7.3. На рис. 7.13 представлена визуализация части этих данных – зависимость энергии стабилизации $B_nH_n^{2-}$ от n по данным Шлейера [25] и её сравнение с более ранними данными Липскома [18]. Видно, что уровень расчётов существенно не повлиял на общую тенденцию, где самым устойчивым является $B_nH_n^{2-}$, до которого энергия стабилизации с увеличением размера кластера растёт, а после повышается и затем близка к выходу на плато. При этом разница в энергиях стабилизации на уровне B3LYP/6-31G* выражена не столь ярко, как при расчётах по методу PRDDO. Также при расчётах обоими методами получается, что $B_nH_n^{2-}$ (n=13-17) обладают большей энергетической стабильностью, чем существующие $B_nH_n^{2-}$ (n=9-11). При этом $B_{13}H_{13}^{2-}$ оказывается самым неустойчивым среди гипотетических кластеров.

Таблица 7.3. Данные расчётов $B_nH_n^{2-}$ (n=5-17) и нейтральных B_5H_9 и B_6H_{10} [25]. Полные энергии даны в Хартри (a.e.), ZPE (Zero-Point Energy, нулевая энергия) – в ккал/моль[a].

частица	симм.	B3LYP/6-31G*	ZPE	B3LYP/6-311+G**	E_{av} [c]	E'_{av} [d]	E_L [e]
$B_5H_5^{2-}$	D_{3h}	-127.09274	36.69	-127.17129	0.00	0.00	0.00
$B_6H_6^{2-}$	O_h	-152.65160	47.10	-152.72451	-14.67	-12.44	-23.22
$B_7H_7^{2-}$	D_{5h}	-178.14319	56.29	-178.21180	-19.13	-15.42	-33.89
$B_8H_8^{2-}$	D_{2d}	-203.62086	65.06	-203.68894	-21.37	-16.85	-37.65
$B_9H_9^{2-}$	D_{3h}	-229.12195	74.45	-229.19051	-24.75	-19.68	-44.55
$B_{10}H_{10}^{2-}$	D_{4d}	-254.64388	84.71	-254.71361	-28.77	-23.28	-50.83
$B_{11}H_{11}^{2-}$	C_{2v}	-280.10784	93.22	-280.18060	-28.74	-23.03	-49.57
$B_{12}H_{12}^{2-}$	I_h	-305.69026	104.77	-305.76291	-34.91	-28.86	-61.50
$B_{13}H_{13}^{2-}$	C_{2v}	-331.07633	111.90	-331.15286	-30.66	-24.49	-51.46

частица	симм.	B3LYP/6-31G*	ZPE	B3LYP/6-311+G**	E_{av} [c]	E'_{av} [d]	E_L [e]
$B_{14}H_{14}^{2-}$	D_{6d}	-356.58815	122.45	-356.66553	-32.65	-26.26	-55.22
$B_{15}H_{15}^{2-}$	D_{3h}	-382.03790	131.04	-[b]	-31.78	-	-51.46
$B_{16}H_{16}^{2-}$	D_{4d}	-407.52132	141.02	-407.60511	-32.34	-25.77	-52.71
$B_{17}H_{17}^{2-}$	D_{5h}	-432.99603	149.92	-[b]	-32.51	-	-55.85
B_5H_9	C_{4v}	-129.66272	67.08				
B_6H_{10}	C_s	-155.11714	75.75				

a – нулевая энергия вычислена на уровне B3LYP/6-31G*; *b* – стационарная точка не найдена; *c* - средняя энергия BH для B3LYP/6-31G* (E_{av}) определяется как $E_{B3LYP/6-31G*}/n$; *d* – средняя энергия BH для B3LYP/6-311+G** (E'_{av}) определяется как $E_{B3LYP/6-311+G**}/n$; E_L – относительные энергии, рассчитанные Липскомом в [18] в рамках PRDDO.

Однако сами же авторы призывают достаточно критически оценивать тенденции, отражённые в табл. 7.3 и на рис. 7.13. Для начала, усредненные энергии не отражают тенденции перераспределения отрицательного заряда при изменении размеров кластеров, т. е. сравнение разных дианионов не сбалансировано по заряду. Ещё более важен тот факт, что E/n отражает энергию стабилизации на вершину полиэдра, а не энергию стабилизации всего кластера. В целом термодинамическая устойчивость $B_nH_n^{2-}$ с увеличением n возрастает, так как увеличение размеров приводит к уменьшению кулоновского отталкивания и увеличению числа выгодных многоцентровых взаимодействий. Соответственно, в то время как критерий E/n указывает на $B_{12}H_{12}^{2-}$ как на самый устойчивый анион с самой высокой энергией стабилизации на вершину, общая устойчивость больших *клозо*-борат-анионов оказывается выше за счёт большего числа вершин (см. рис. 7.14).

Для исправления недостатков предыдущего подхода авторы предлагают модифицировать подход к энергии стабилизации и использовать уравнение, которое является сбалансированным по зарядам:

$$B_{n-1}H_{n-1}^{2-} + B_6H_{10} = B_nH_n^{2-} + B_5H_9 \ (n=6\text{-}17) \qquad (7).$$

Согласно этому уравнению сравниваются два *клозо*-борана с использованием двух хорошо известных нейтральных гидридов. Такой подход имитирует «сборку» кластеров бора из меньших фрагментов, которая имеет прямые аналогии в синтетических процедурах. Так, $B_nH_n^{2-}$ (n=10-12) могут быть синтезированы из меньших фрагментов, включая B_2H_6 [26]. Данные о ΔH реакции 7 и ΔH_{add} (значение, приведённое к энергии $B_5H_5^{2-}$, взятой за нулевую точку) приведены в табл. 7.4. Зависимость ΔH_{add} от n изображена на рис. 7.14. По мнению авторов, этот подход обеспечивает более корректный подход к оценке устойчивости, чем данные, приведённые на рис. 7.13, особенно для больших кластеров (n=13-17).

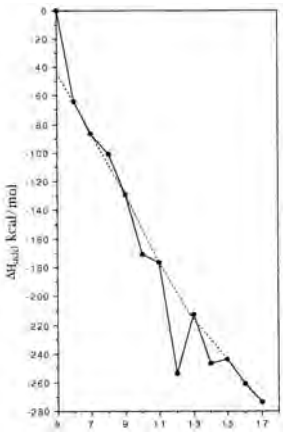


Рис. 7.14. Рассчитанная зависимость ΔH_{add} (суммарная энергия присоединения BH, ккал/моль) от n по данным [25].

Таблица 7.4. Рассчитанные энергетические характеристики реакций образования и диссоциации $B_nH_n^{2-}$ (ккал/моль), разницы в межатомных расстояниях внутри иона (Å) и значения ядро-независимого химического сдвига (NICS).

ион	симм.	ΔH^a	$\Delta H_{add}{}^b$	$\Delta H_{dis}{}^c$	Δr^d	NICS^e
$B_5H_5^{2-}$	D_{3h}		0.00		0.157	-26.48
$B_6H_6^{2-}$	O_h	-63.79	-63.79	+40.99	0.000	-34.26
$B_7H_7^{2-}$	D_{5h}	-22.80	-86.59	+8.31	0.172	-27.52
$B_8H_8^{2-}$	D_{2d}	-14.48	-101.07	-14.07	0.291	-24.22
$B_9H_9^{2-}$	D_{3h}	-28.56	-129.63	-12.21	0.275	-27.38
$B_{10}H_{10}^{2-}$	D_{4d}	-40.77	-170.40	+34.63	0.138	-33.47
$B_{11}H_{11}^{2-}$	C_{2v}	-6.14	-176.54	-71.29	0.356	-32.47
$B_{12}H_{12}^{2-}$	I_h	-77.44	-253.98	+118.79	0.000	-35.82
$B_{13}H_{13}^{2-}$	C_{2v}	+41.36	-212.62	-75.49	0.376	-30.93
$B_{14}H_{14}^{2-}$	D_{6d}	-34.13	-246.75	+37.00	0.184	-32.25
$B_{15}H_{15}^{2-}$	D_{3h}	+2.86	-243.89	-19.74	0.266	-31.59
$B_{16}H_{16}^{2-}$	D_{4d}	-16.88	-260.77	+4.39	0.166	-33.71
$B_{17}H_{17}^{2-}$	D_{5h}	-12.50	-273.27		0.069	-36.54

a – для реакции $B_{n-1}H_{n-1}^{2-} + B_6H_{10} = B_nH_n^{2-} + B_5H_9$ на уровне B3LYP/6-31G*, ZPE умножена на 0.98 согласно [27]; *b* – в качестве референсной точки для определения стабильности взята энергия $B_5H_5^{2-}$; *c* – для реакции $B_nH_n^{2-} = B_{n-1}H_{n-1}^{2-} + B_{n+1}H_{n+1}^{2-}$ (n=6-16) на уровне B3LYP/6-31G*, ZPE умножена на 0.98 согласно [27]; *d* – разница между самым длинным и самым коротким расстоянием B-B в $B_nH_n^{2-}$ (Å) на уровне B3LYP/6-31G*; *e* – на уровне GIAO-HF/6-31+G*// B3LYP/6-31G*.

Данные, приведённые на рис. 7.14, подтверждают, что ΔH_{add} возрастает по модулю с увеличением размера кластера (эта тенденция отмечена на рисунке пунктиром). По этим данным $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{14}H_{14}^{2-}$ и особенно $B_{12}H_{12}^{2-}$ обладают исключительно высокой стабильностью, в то время как $B_5H_5^{2-}$ и $B_8H_8^{2-}$ относительно нестабильны. Кроме того, подтверждаются скачки в стабильности между индивидуальными *клозо*-борат-анионами. Большинство реакций экзотермично, как показывают значения ΔH, за исключением реакций превращения $B_{12}H_{12}^{2-}$ в $B_{13}H_{13}^{2-}$ и $B_{14}H_{14}^{2-}$ в $B_{15}H_{15}^{2-}$. Как следует из рис. 7.14, устойчивость кластеров с n=13-17 выше, чем с n=9-11. Это согласуется с выводами, сделанными Липскомом (см. рис. 7.13). Однако, анализ ΔH_{add} показывает, что $B_{12}H_{12}^{2-}$ больше не является самым стабильным кластером, так как если рассматривать изолированные анионы, $B_{16}H_{16}^{2-}$ и $B_{17}H_{17}^{2-}$ демонстрируют большую стабильность. Это можно продемонстрировать на примере теплового эффекта следующих реакций:

$B_{12}H_{12}^{2-} + B_6H_{10} = B_{13}H_{13}^{2-} + B_5H_9$ ΔH=+41.36 ккал/моль,
$B_{12}H_{12}^{2-} + 2B_6H_{10} = B_{14}H_{14}^{2-} + 2B_5H_9$ ΔH=+7.22 ккал/моль,
$B_{12}H_{12}^{2-} + 3B_6H_{10} = B_{15}H_{15}^{2-} + 3B_5H_9$ ΔH=+10.09 ккал/моль,
$B_{12}H_{12}^{2-} + 4B_6H_{10} = B_{16}H_{16}^{2-} + 4B_5H_9$ ΔH=-6.79 ккал/моль,
$B_{12}H_{12}^{2-} + 5B_6H_{10} = B_{17}H_{17}^{2-} + 5B_5H_9$ ΔH=-19.29 ккал/моль.

Видно, что реакции образования $B_{13}H_{13}^{2-}$, $B_{14}H_{14}^{2-}$ и $B_{15}H_{15}^{2-}$ из $B_{12}H_{12}^{2-}$, в особенности первого, являются энергетически невыгодными. Это может объяснять неудачи в синтезе больших *клозо*-борат-анионов, проводимом путём конденсации меньших фрагментов. Отсутствие же экспериментальных данных о существовании $B_{16}H_{16}^{2-}$ и $B_{17}H_{17}^{2-}$, для которых реакции образования из $B_{12}H_{12}^{2-}$ формально термодинамически выгодны, авторы объясняют сложным механизмом образования, который может включать ряд невыгодных стадий. (Нельзя не отметить некоторую спекулятивность и слабость данного аргумента, так как его с тем же успехом можно применить к любой реакции образования борогидридов. Создаётся впечатление, что авторам было необходимо как-то прокомментировать эти данные, при этом понимания причин такого поведения систем у них на самом деле не было).

Можно также рассмотреть процессы диспропорционирования/сопропорционирования, выраженные следующими реакциями:

$2B_{12}H_{12}^{2-} = B_{13}H_{13}^{2-} + B_{11}H_{11}^{2-}$ ΔH=+118.79 ккал/моль,
$2B_{12}H_{12}^{2-} = B_{14}H_{14}^{2-} + B_{10}H_{10}^{2-}$ ΔH=+90.80 ккал/моль,
$2B_{12}H_{12}^{2-} = B_{15}H_{15}^{2-} + B_9H_9^{2-}$ ΔH=+134.42 ккал/моль,
$2B_{12}H_{12}^{2-} = B_{16}H_{16}^{2-} + B_8H_8^{2-}$ ΔH=+146.10 ккал/моль,
$2B_{12}H_{12}^{2-} = B_{17}H_{17}^{2-} + B_7H_7^{2-}$ ΔH=+148.09 ккал/моль.

Видно, что диспропорционирование $B_{12}H_{12}^{2-}$ во всех случаях является крайне невыгодным процессом, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В табл. 7.4 приведены данные для реакции диспропорционирования другого типа – распада *клозо*-борат-анионов на их ближайших соседей (см. примечание *c* к табл. 7.4). По этим данным $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{14}H_{14}^{2-}$ и $B_{16}H_{16}^{2-}$ являются устойчивыми по отношению к распаду, а $B_{13}H_{13}^{2-}$ и $B_{15}H_{15}^{2-}$ – нет, особенно первый. Эта тенденция явно выражена и на рис. 7.14.

Как отмечалось выше, тенденция к увеличению стабильности кластера с увеличением борного остова во многом объясняется трёхмерной ароматичностью клозо-боранов. В работе [25] этот фактор был проанализирован на основе расчётов ядро-независимых химических сдвигов (NICS), т. е. магнитного экранирования, рассчитанного для центра остова. Отрицательные значения NICS указывают на трёхмерную ароматичность, положительные – на антиароматичность.

Данные расчётов NICS как для существующих, так и для прогнозируемых кластеров показывают, что их значения отрицательны и укладываются в диапазон от -24 до -37, что в совокупности с данными о сферичности (*Δr*, см. табл. 7.4) однозначно свидетельствует о трёхмерной ароматичности кластеров. При этом из существующих кластеров наиболее ярко выраженной ароматичностью обладает $B_{12}H_{12}^{2-}$ (NICS=-35.82), а из гипотетических – $B_{17}H_{17}^{2-}$ (NICS=-36.54). Как и остальные методы, расчёт NICS предсказывает наименьшую устойчивость $B_{13}H_{13}^{2-}$ среди больших кластеров на основании его наименьшей ароматичности (NICS=-30.93). Данные по *Δr* находятся в хорошем согласии с данными NICS, так как ароматичность структуры должна закономерно приводить к выравниванию межатомных расстояний, ярким примером чего является $B_{12}H_{12}^{2-}$ (см. табл. 7.4).

Суммарный анализ всех полученных данных приводит авторов [25] к заключению, что, хотя формально ряд больших кластеров бора и является энергетически выгодным, для их получения могут потребоваться особые синтетические подходы. Это объясняется очень высокой выгодностью реакций сопропорционирования с образованием $B_{12}H_{12}^{2-}$, в силу чего большие и малые *клозо*-борат-анионы не могут сосуществовать в системе одновременно, а следовательно, синтез больших кластеров из малых будет обречён на неудачу.

В рамках «второй волны» публикаций по гипотетическим *клозо*-боранам вопрос ароматичности *клозо*-борат-анионов как источника их стабильности был также рассмотрен Аихарой [28] в 2001 г. В качестве критерия ароматичности им использовалась топологическая резонансная энергия (TRE), при этом в качестве модели связи для делокализованных скелетных электронов использовалась модель Кеттла-Томлинсона (KT) [29, 30]. В рамках этой модели используется представление о локализованных центральных трёхцентровых орбиталях, помещаемых в центр дельтаэдра. Сопряжённая система орбиталей борного скелета может быть обработана в рамках модели Хюккеля, каждой трёхцентровой орбитали приписывается кулоновский интеграл α, при этом резонансные интегралы обнуляются, за исключением интегралов между трёхцентровыми орбиталями, относящихся к граням с общим ребром, которым присваивается значение β.

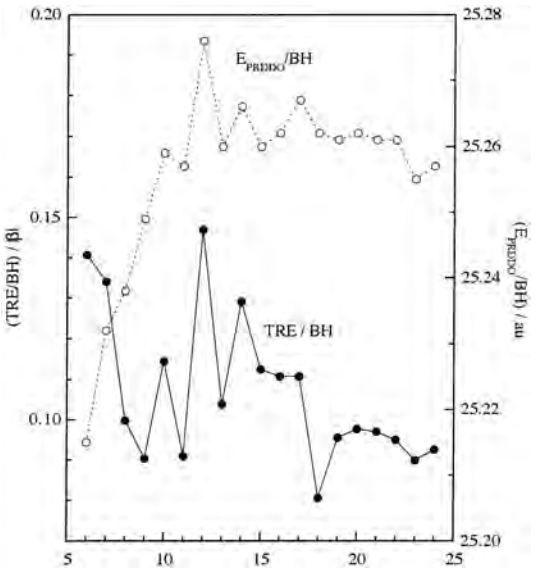


Рис. 7.15. Зависимость TRE/BH и E_{PRDDO}/BH от числа BH-групп для *клозо*-борат-анионов по данным [28].

Результаты расчётов TRE и их сравнение с данными расчетов PRDDO Липскома с соавторами [16-18] для $B_nH_n^{2-}$ (n=6-24) приведены на рис. 7.15. В качестве геометрий гипотетических кластеров были использованы модели Липскома. TRE/BH позволяет оценить степень ароматичности кластера для разных дианионов. Как следует из данных расчётов, все *клозо*-борат-анионы, включая гипотетические, являются ароматическими системами. Также следует отметить, что, хотя достаточно проблематично оценивать термодинамическую стабильность заряженных фрагментов, данные по E_{PRDDO} и TRE находятся в достаточно неплохом соответствии, из чего авторы делают вывод, что E_{PRDDO} пригодна для полуколичественных оценок термодинамической устойчивости как минимум для больших анионов, для которых фактор кулоновского отталкивания минимизирован. Анализ кривых TRE/BH и E_{PRDDO}/BH позволяет авторам заключить, что термодинамическая стабильность *клозо*-боратных дианионов преимущественно определяется ароматичностью или циклическим сопряжением скелетных электронов. Для всех дианионов, за исключением $B_{18}H_{18}^{2-}$ (D_{3d}), число скелетных электронов соответствует обеспечению максимальной ароматичности. Подразумевается, что $B_nH_n^{2-}$ имеют 2n+2 скелетных электронов в соответстви и с правилами Уэйда, при этом обеспечивается максимальное значение TRE.

Одним из важных положений, высказанных на основе расчётов по методу PRDDO Липскомом с соавторами [18], было предположение, что вероятность существования устойчивых *клозо*-борат-анионов с n>22 невелика. Эта тенденция отражена в E_{PRDDO}, она же проявляется и в TRE, где наблюдается существенное падение степени ароматич-

ности кластеров для n>17. В дополнение к этому автор [28] обращает внимание на то, что анионы $B_nH_n^{2-}$ с высокой ароматичностью и n=6, 10, 12, 14 и 17 имеют многократно вырожденные HOMO в рамках модели КТ. В общем случае сопряжённые системы с вырожденными HOMO ароматичны, если эти орбитали полностью заполнены, что выполняется для всех перечисленных кластеров. Таким образом, для борогидридных кластеров можно проследить связь между высокой молекулярной симметрией, обуславливающей вырождение HOMO, и высокой ароматичностью. Наконец, показан особый характер иона $B_{18}H_{18}^{2-}$, для которого дельтаэдрическая конфигурация не отвечает максимуму TRE. Для $B_{18}H_{18}^{2-}$ TRE увеличивается при добавлении двух электронов. А необыкновенно низко лежащие LUMO указывают на потенциальную кинетическую нестабильность кластера. Таким образом, $B_{18}H_{18}^{2-}$ является необычным случаем термодинамически устойчивого, но кинетически нестабильного борогидрид-аниона. В заключение, экстраполировав поведение TRE на кластеры с большим n, авторы делают довольно пессимистичный вывод о том, что в силу уменьшения степени ароматичности $B_nH_n^{2-}$ с n>17 маловероятно получение больших борогидрид-анионов с дельтаэдрической геометрией.

Если рассмотреть все приведённые данные в комплексе, то перспективы получения новых *клозо*-борат-анионов с более чем 12 скелетными атомами кажутся уже не такими радужными. С точки зрения различных индикаторов, проанализированных выше, самыми вероятными кандидатами являются, пожалуй, $B_{14}H_{14}^{2-}$ и $B_{17}H_{17}^{2-}$. При этом в отношении последнего существуют дополнительные соображения кристаллографического характера: эта молекула имеет симметрию D_{5d}, т. е. содержит ось симметрии 5 порядка, запрещённую в федоровских группах симметрии. Соответственно, для данного кластера в случае его образования и кристаллизации очень вероятно (хотя и не является строго обязательным) образование квази-кристаллов, что, очевидно, не способствует лёгкости его обнаружения. Можно вспомнить пример другого *клозо*-борат-аниона, $B_7H_7^{2-}$, существование которого было заявлено ещё в 1967 г. [31], а полная характеризация выполнена только в 2011 г. [32], т. е. чуть менее, чем полвека спустя. В этой перспективе для обнаружения $B_{17}H_{17}^{2-}$ определенно ещё есть время.

Говоря о гомоядерных суперикосаэдрических борогидридах, можно упомянуть конденсированные кластеры, являющиеся как бы «псевдосуперикосаэдрами». Ещё в начале 1960-х гг. Липском показал, что окисление $B_{10}H_{10}^{2-}$ в растворе приводит к образованию $B_{20}H_{20}^{2-}$ [33], и предположил его димерную структуру с мостиковыми водородами, что позже было подтверждено Хоторном с сотрудниками [34]. Позже были получены другие конденсированные анионы, такие как $B_{20}H_{20}^{4-}$ [35], $B_{24}H_{23}^{3-}$, $B_{36}H_{34}^{4-}$ [36] (см. рис. 7.16), однако ни в одном из них размер скелета структурной единицы не превосходит 12 атомов бора. Поэтому получение больших конденсированных кластеров нельзя считать преодолением икосаэдрического барьера.

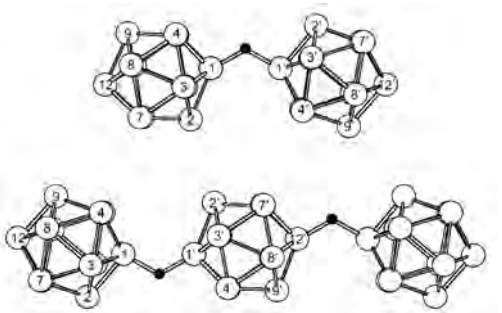


Рис. 7.16. Примеры конденсированных борогидрид-анионов с n>12 по данным [36] (вверху – $B_{24}H_{23}^{3-}$, внизу – $B_{36}H_{34}^{4-}$).

Существует мнение, что 12-вершинный барьер был преодолён на примере карборанов с публикациями группы Уэлча в 2003 г. [37, 38] по первым 13-вершинным карборанам (1,2-{$C_6H_4(CH_2)_2$}-5-Ph-1,2-$C_2B_{11}H_{10}$ и др., имеющи м скелет C_2B_{11}). Также ряд 13-вершинных карборанов был получен группой Ся (в англоязычной транскрипции – Xie) [39, 40-44]. Вскоре Ся с коллегами получили первый 14-вершинный *клозо*-карборан, 2,3-$(CH_2)_3$–2,3-$C_2B_{12}H_{12}$, со скелетом C_2B_{12} [45], за которым последовали другие [46]. Однако с точки зрения химии борогидридов ни один из этих примеров не преодолевает 12-вершинный барьер, так как изначальная проблема состояла в получении кластерного *клозо*-аниона, содержащего более 12 атомов *бора*, а ни один из 13- и 14-вершинных карборанов этому условию не отвечает. И только совсем недавно, в 2020 г. Ся с сотрудниками наконец-то удалось получить первые 15- и 16-вершинный карбораны, 1,14-$(RMe_2Si)_2$–1,14-$C_2B_{13}H_{13}$ и 5,6-$(PhMe_2Si)_2$–5,6-$C_2B_{14}H_{14}$, в скелет которых входят соответственно 13 и 14 атомов бора (см. рис. 7.17) [47]. Геометрия первого близка к таковой для ранее предложенного *клозо*-$B_{15}H_{15}^{2-}$ (D_{3h}), хотя и несколько искажена по сравнению с идеальной симметрией. Симметрия второго близка к D_{4d}, что хорошо коррелирует с предложенным Шлейером вариантом $B_{16}H_{16}^{2-}$ [25]. Оба гетерокластера характеризуются высокой сферичностью и трёхмерной ароматичностью.

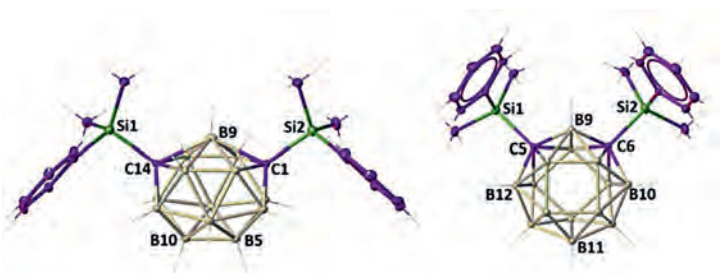
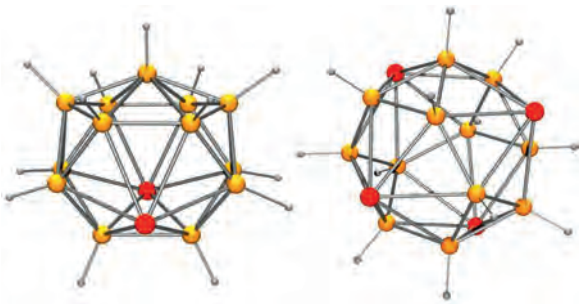


Рис. 7.17. Строение 15- и 16-вершинных карборанов по данным [43].

С открытием в 2003 г. суперикосаэдрических карборанов их химия переживает бурный прогресс, открыто много разнообразных соединений [40,41,48], геометрия некоторых гетерокластеров близка к прогнозируемым *клозо*-борогидрид-анионам, а для некоторых – заметно отличается. Так, большинство 13-вершинных карборанов имеют скелет в виде геникосаэдра (искажённого аналога докосаэдра [49]), а не собственно докосаэдра C_{2v}, предсказанного для $B_{13}H_{13}^{2-}$. Будучи крайне интересными объектами, карбораны (а заодно и металлакарбораны) тем не менее выходят за рамки фокуса данной книги, поэтому их детальному рассмотрению придётся подождать собственной монографии.

Ещё один близкий круг объектов, о котором уместно вспомнить при рассмотрении проблемы суперикосаэдрических *клозо*-борат-анионов, это металлабораны. Успех получения больших кластеров такого типа можно связать с идеей о том, что при росте кластера становится труднее разместить вершину-шапку в виде бора или углерода, а облегчить задачу можно, используя в качестве шапки элемент с более диффузными валентными орбиталями, например d-металл [5]. Однако подбор верной синтетической стратегии для получения металлаборанов в целом и больших металлаборанов в частности занял немало времени, и только в 2013 группой Гоша были синтезированы металлабораны с 15-ю и 16-ю вершинами $Cp^*_2Rh_2B_{13}H_{13}$ ($Cp^* = Z^5$-Me_5C_5), $(Cp^*Rh)_3B_{12}H_{12}Rh$-{$Cp^*RhB_4H_9$} [50, 51] (см. рис. 7.18). Кластер с 15-ю вершинами можно представить как трёхшапочную усечённую тригональную призму, а 16-вершинник авторы предлагают рассматривать как 12-вершинный усечённый тетраэдр из атомов бора, где каждая гексагональная грань имеет шапку из атома родия [50, 52].



Фрагмент $Rh_2B_{13}H_{13}$ Фрагмент $Rh_4B_{12}H_{12}$

Рис. 7.18. 15- и 16-вершинные металлабораны по данным [50].

Однако дальнейший поиск металлаборанов с числом вершин, большим 12, не привёл к успеху. Авторы [53] отмечают свои неудачные попытки получения аналогов соединений родия для кобальта и иридия с использованием синтетической стратегии, аналогичной получению родиевых кластеров.

Анализ данных по строению металлаборанов показывает, что атомы переходного металла, в особенности групп 8 и 9, как и предсказывалось в теоретических работах Липскома, Шлейера, Джеммиса и др., занимают вершину с максимальной связностью. Это объясняется тем, что для таких вершин для достижения максимальной сферичности, как отмечалось выше,

требуются максимально диффузные орбитали. Гибридные s и p орбитали бора и углерода таким свойством не обладают, зато высокую диффузность демонстрируют d-орбитали переходных металлов. С другой стороны, многие структурные единицы с участием d-металлов 8 и 9 групп (например, {Cp*Rh} или {CoCp}) изоэлектронны фрагменту {BH}. Значит, в принципе, {BH} группы удовлетворяют всем электронным требованиям к элементам кластера, кроме требования наличия диффузных орбиталей. Насколько компактность орбиталей бора дестабилизирует кластер до конца, неясно, а значит, надеяться на получение суперикосаэдрических *клозо*-борат-анионов всё ещё можно.

Последний пункт, на котором хотелось бы ненадолго остановить внимание, говоря о проблеме синтеза больших дельтаэдрических кластерах, – это альтернативные геометрии выпуклых многогранников. Ранее мы уже упоминали использованную Кингом аналогию больших кластеров бора с фуллеренами [21]. Этим, однако, подобные сравнения не ограничивались. В 1991 г. тот же Кинг [54], рассматривая сходство геометрии фрагментов квазикристаллов алюминиевых сплавов и аллотропных модификаций бора, обратил внимание на совпадение структурных единиц в кубическом R-Al_5CuLi_3 и ромбоэдрическом β-боре: в обоих случаях это 60-вершинный усечённый икосаэдр (фуллереноподобный «тип C_{60}»), которые совершенно по-разному объединяются в трёхмерную структуру. Кинг предположил, что увеличение количества атомов бора в *клозо*-борат-анионах, увеличение плотности упаковки полиэдров в кристаллической структуре (или даже квазикристалле) могут приводить от структуры простого икосаэдра $B_{12}H_{12}^{2-}$ к структурам типа ромбоэдрических α- и β-бора, а затем к структурам типа алюминиевых квазикристаллов. При этом в структурах последних типов икосаэдрическая симметрия будет сохраняться только на локальном уровне. Так, если в ромбоэдрическом α-боре все атомы бора являются частью икосаэдра, а внешние орбитали атомов бора в «ромбоэдрических» вершинах (см. рис. 7.19a) образуют 2c,2e связи с соседними группами B_{12}, то структура ромбоэдрического β-бора значительно сложнее. Её можно описать как ромбоэдрическую упаковку групп B_{84}, известных как полиэдры или комплексы Самсона (см. рис. 7.19b-c), сочленённых при помощи полиэдров B_{10} и атомов бора в трёхмерный каркас, структурная единица которого имеет формулу B_{105}. Идеализированный комплекс Самсона имеет икосаэдрическую локальную симметрию, понижающуюся до D_{3h} за счёт искажения в ромбоэдрической упаковке в решётке [54] (см. введение).

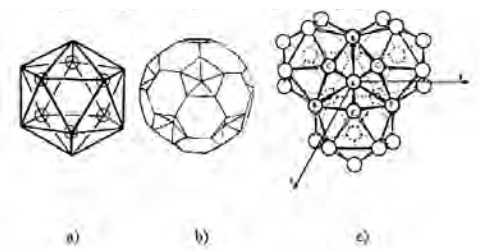


Рис. 7.19. a) Икосаэдр в ромбоэдрическом α-боре (ромбоэдрические атомы выделены кружками); b) комплекс Самсона; c) полиэдр B_{28}, связывающий три комплекса Самсона в ромбоэдрическом β-боре.

Пентагональные пирамиды B_6 в ромбоэдрических позициях центральных икосаэдров B_{12} в комплексах Самсона B_{84} перекрываются с аналогичными B_6 в соседних комплексах с образованием шести новых икосаэдрических пустот B_{12}, а B_6 в экваториальных позициях центральных B_{12} в комплексах Самсона перекрываются с соответствующими B_6 двух примыкающих комплексов через дополнительные полиэдры B_{10} (атомы A, B, C и D на рис. 7.19c) с образованием нового полиэдра из 3 + 6 + 10 = 28 вершин, B_{28} (см. рис. 7.19c). Этот полиэдр имеет локальную симметрию C_{3v} и составлен путём сочленения трёх икосаэдров таким образом, что одна вершина (A) является общей для всех трёх икосаэдров, а две вершины (B и D) – общими для двух икосаэдров.

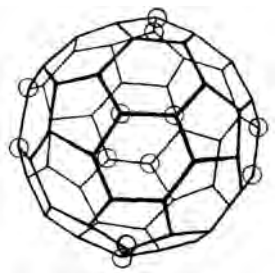


Рис.7.20. Фрагмент $(Al,Cu)_{60}$ в R-Al_5CuLi_3 (по данным [54]).

Дальнейший топологический анализ и подсчёт валентных электронов приводят авторов [54] к заключению, что топология 84-атомного комплекса Самсона и сочленения этих комплексов в R-Al_5CuLi_3 (структура Одье [55], см. рис. 7.20) соответствуют 170-электроной системе с замкнутой оболочкой и делокализованными взаимодействиями в полиэдрических полостях, часть из которых прямо аналогична дельтаэдрам $B_{12}H_{12}^{2-}$. Дальнейшее усложнение упаковки и продолжение аналогии с квазикристаллами приводят авторов [54] к ещё более сложным структурам, базирующимся на икосаэдрах, таких как икосаэдры Маккея. В 2014 г. в [56] на основе комбинации теоретических и спекроскопических методов были охарактеризованы 40-атомные аналоги фуллеренов, состоящие из атомов бора. Как видно из рис. 7.21, такие кластеры могут и не иметь формы выпуклых полиэдров в принципе, а также содержать сложные гептаэдрические грани. В работе [57] по результатам квантовохимических расчётов (B3LYP/6-31G(d)) также было показано, что для малых кластеров бора выпуклые полиэдры, как правило, не относятся к стабильным модификациям (см. рис. 7.22). Все эти факты заставляют шире взглянуть на потенциально возможные геометрические характеристики гипотетических больших бороводородных кластеров, хотя, разумеется, приведённые аналогии имеют определённые ограничения.

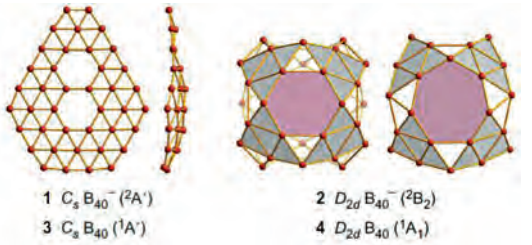


Рис.7.21. Прогнозируемые геометрии B_{40}^- и B_{40} (слева направо: C_S вид сверху, вид сбоку, D_{2d} вид сверху, вид сбоку) (по данным [56]).

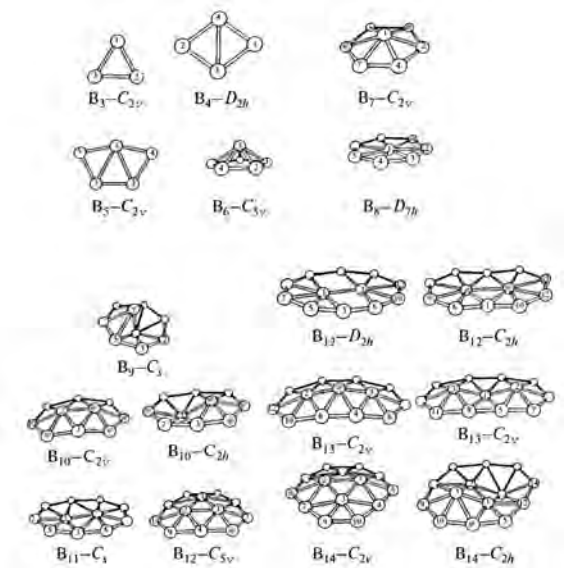


Рис.7.22. Стабильные малые кластеры бора (по данным [57]).

Интерес к проблеме суперикосаэдрических дианионов не угасает и по сей день. Несмотря на то, что фактически серьёзные успехи достигнуты только в области гетерокластеров, исследователи по-прежнему задаются вопросом, почему же до сих пор не найдены бинарные $B_nH_n^{2-}$ с n>12. Так, в обзоре Гоша, вышедшем летом 2021 г., в качестве причины неудач поиска называется отсутствие подходящей синтетической стратегии [58]. В качестве одного из перспективных синтетических подходов называется использование защитных молекулярных фрагментов с участием металла 4-й группы, которое позволило выделить малоустойчивый *клозо*-анион $B_7H_7^{2-}$. Авторы считают, что при использовании новаторских синтетических стратегий стоит рассчитывать, как минимум, на получение «родительских» структур по отношению к синтезированным металлаборанам и карборанам. Эту мысль можно несколько развить и отметить еще одно обстоятельство. Практически все оценки устойчивости гипотетических больших $B_nH_n^{2-}$ основывались на энергетических характеристиках, термодинамической выгодности и т. д. Однако соображения такого рода справедливы, как правило, для условий

термодинамического равновесия. Моделирование структур проводилось для 0 К. Сравнение энергетических характеристик реакций делалось для элементарного акта в вакууме, хотя реальные реакции будут идти в растворах, где энергетический эффект сольватации существенно отличается для разных кластеров. Кроме того, в растворах велика вероятность протекания целого ряда конкурирующих процессов, что обуславливает сложный характер равновесий. Наконец, равновесность структуры вообще не является необходимым условием её существования. Так, в органическом синтезе химики не ориентируются на получение равновесного продукта, а меняют условия так, чтобы максимизировать выход необходимого им. Таким образом, при поиске новых *клозо*-борат-анионов можно рекомендовать широту синтетических подходов, включая применение тех, которые рассчитаны на получение метастабильных фаз. Так, учитывая постоянство заряда кластера и варьируемый состав по бору, с увеличением размера кластера формальный заряд на единицу {BH} должен понижаться, то есть увеличение размеров связано с частичным окислением {BH} группы, что с наибольшей вероятностью достигается частичным окислением бора. Это изменение крайне невелико, и маловероятно, что его можно селективно достичь при помощи окисления химическими агентами. Однако существует возможность непрерывно варьировать окислительный потенциал в процессе электрохимического окисления, широкие возможности которого, вероятно, ещё не до конца реализованы в химии борогидридов.

В заключение хотелось бы сказать следующее. В рамках данного раздела мы, пожалуй, исчерпали все теоретические и экспериментальные данные, имеющиеся на сегодняшний день, которые могли бы стать основанием для ответа на вопрос: могут ли существовать $B_nH_n^{2-}$ с n>12. Заинтригованный читатель, рассчитывавший к концу главы узнать ответ на этот вопрос, поставленный в первых её строках, может быть сильно разочарован. Ибо ответ на этот вопрос: возможно – да, а возможно и – нет. И здесь хотелось бы предвосхитить излишний пессимизм со стороны аудитории, так как это тот случай, когда дорога бывает важнее цели. В поисках ответа на этот вопрос было рождено немало интересных и важных концепций, значимых для развития теории химической связи, в частности был дан огромный импульс для развития концепции «трёхмерной ароматичности» и её влиянию на устойчивость структур, разработаны принципиально новые методы синтеза, получен огромный массив интереснейших соединений. И немало ещё может быть получено. А самое главное – для настоящего учёного нет лучшего стимула для поиска, чем ответ «может быть» (ну разве что за исключением ответа «не может быть»). И кто знает, возможно, именно кто-то из читателей этой книги с гордостью поместит на обложку Nature или Science рядом со своей фамилией структуру суперикосаэдрического *клозо*-борат-аниона. Дорогу осилит идущий, и авторы этой книги лелеют скромную надежду, что кому-то именно она поможет сделать первые шаги по интереснейшему миру химии бороводородов.

ЛИТЕРАТУРА к главе 7

1. *W.L. Lipscomb.* Boron hydrides. Benjamin, New York, 1963.
2. *E.L. Muetterties.* Boron hydride chemistry. Academic Press, New York, 1975.
3. *R.N. Grimes. Carboranes,* 3rd edn., Elsevier, Oxford, 2016.
4. а). *R.B. King.* Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules. Chem. Rev., 2001, 101, 1119–1152;

   б) *Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев.* Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М. Наука. 2009.
5. *E.D. Jemmis.* Overlap control and stability of polyhedral molecules. Closo-carboranes. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 7017–7020.
6. *N.S. Hosmane, J.A. Maguire.* Metallacarboranes of d- and f-block metals. In: R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos (Eds.) Comprehensive organometallic chemistry III, vol. 3. Elsevier, Oxford, 2007, pp. 175–264.
7. *T.P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard.* Molecular clusters. A bridge to solid-state chemistry. University Press, Cambridge, 2007.
8. *N.S. Hosmane.* Boron science: new technologies and applications. CRC, Boca Raton, 2011.
9. *A.K. Saxena, N.S. Hosmane.* Recent advances in the chemistry of carborane metal complexes incorporating d- and f-block elements. Chem. Rev., 1993, 93, 1081–1124.
10. *R.N. Grimes.* Transition metal metallacarbaboranes. In: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.). Comprehensive organometallic chemistry II, vol. 1. Pergamon, Oxford, 1995, pp. 373–430.
11. *C.E. Housecroft.* Boron atoms in transition metal clusters. Adv. Organomet. Chem., 1991, 33, 1–50.
12. *S.C. Sevov, J.D. Corbett.* Carbon-Free Fullerenes: Condensed and Stuffed Anionic Examples in Indium Systems. Science, 1993, 262(5135), 880–883.
13. *D. Casanova, J.M. Matxain, J.M. Ugalde.* Plasmonic Resonances in the Al_{13}^- Cluster: Quantification and Origin of Exciton Collectivity. J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (23), 12742-12750.
14. *G. Schmid.* The relevance of shape and size of Au_{55} clusters. Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 1909-1930.
15. а) *E.G. Mednikov, L.F. Dahl.* Syntheses, structures and properties of primarily nanosizedhomo/heterometallic palladium CO/PR3-ligated clusters. Philos. Trans. R. Soc. A, 2010, 368, 1301–1332;

    б) *И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик,* Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2006, т. 1, с. 1-10.
16. *L.D. Brown, W.N. Lipscomb.* Closo boron hydrides with 13 to 24 boron atoms. Inorg. Chem., 1977, 16, 2989–2996.
17. *J. Bicerano, D.S. Marynick, W.N. Lipscomb.* Large closo boron hydrides. Inorg. Chem., 1978, 17, 2041–2042.
18. *J . Bicerano, D.S. Marynick, W.N. Lipscomb.* Molecular orbital studies on large closo boron hydrides. Inorg. Chem., 1978, 17, 3443–3453.
19. a) *T.A. Halgren, W.N. Lipscomb.* Self-consistent-field wavefunctions for complex molecules. The approximation of partial retention of diatomic differential overlap. J. Chem. Phys., 1973, 58, 1569-1591;

    b) *T.A. Halgren, W.N. Lipscomb.* Approximations to self-consistent field molecular wavefunctions. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1972, 69, 652-656.
20. *P.W. Fowler, P. Lazzeretti, R. Zanasi,* Ab Initio Study of a 32-Boron Cluster. Inorg. Chem., 1988, 27, 1298-1300.

21. *W.N. Lipscomb, L. Massa.* Examples of Large Closo Boron Hydride Analogs of Carbon Fullerenes. Inorg. Chem., 1992, 31, 2297-2299.

22. *X. Yang, H. Jiao, P. von R. Schleyer.* Structures of the 12-Vertex Oxa- and Thia-nido-dodecaborates and $B_{13}H_{13}^{2-}$: A Theoretical DFT/GIAO/NMR Investigation. Inorg. Chem., 1997, 36, 4897-4899.

23. *M.L. McKee, Z.-X. Wang, P.v.R. Schleyer.* Ab initio study of the hypercloso boronhydrides B_nH_n and $B_nH_n^-$. Exceptional stability of neutral $B_{13}H_{13}$. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 4781–4793.

24. *X.-T. Jiang, X.-G. Hu, Y.-M. Cai, Q.-S. Li.* A Further Study On Closo Boron Hydrides $B_{16}H_{16}^{2-}$ (D_2) and $B_{16}H_{16}$ (T_d) Using Ab Initio Molecular Orbital Theory. Chinese J. Chem., 1997, 15(2), 102-106.

25. *P.v.R. Schleyer, K. Najafian, A.M. Mebel.* The large closo-borane dianions, $B_nH_n^{2-}$ (n =13-17) are aromatic, why are they unknown? Inorg. Chem., 1998, 37, 6765–6772.

26. *R.L. Middaugh.* In: Boron Hydride Chemistry (E. L. Muetterties, Ed.). Academic Press, New York, 1975, p.280.

27. *A.P. Scott, L. Radom.* Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree−Fock, Møller−Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. J. Phys. Chem., 1996, 100, 41, 16502–16513.

28. *J. Aihara.* Aromatic character of large deltahedral borane dianions as estimated using the Kettle–Tomlinson bonding model. Bull. Chem. Soc. Jpn., 2001, 74, 2315–2318.

29. *S.F.A. Kettle, V. Tomlinson.* The electronic structure of the boron hydrides. Part I. Cage molecules. J. Chem. Soc. A, 1969, 2002-2006.

30. *S.F.A. Kettle, V. Tomlinson.* The electronic structure of the boron hydrides. Part III. Basic Theory and its Relationship to the Hückel Theory of Conjugated Hydrocarbons. Theor. Chim. Acta, 1969, 14, 175-183.

31. *F. Klanberg, D.R. Eaton, L.J. Guggenberger, E.L. Muetterties.* Chemistry of boranes. XXVIII. New polyhedral borane anions, $B_8H_8^{2-}$, $B_8H_8^-$, and $B_7H_7^{2-}$. Inorg. Chem., 1967, 6, 1271–1281.

32. *F. Schlüter, E. Bernhardt.* Syntheses and crystal structures of the closo-borates $M_2[B_7H_7]$ and $M[B_7H_8]$ (M - PPh_4, PNP, and N(n-Bu_4)): the missing crystal structure in the series $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12). Inorg. Chem., 2011, 50, 2580–2589.

33. *A. Kaczmarczyk, R. Dobrott, W.N. Limscomb.* Reactions of $B_{10}H_{10}^{-2}$ Ion. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1962, 48(5), 729–733.

34. *R.L. Pilling, M.F. Hawthorne, E.A. Pier.* The Boron-11 Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of $B_{20}H_{18}^{-2}$ at 60 Mc./sec. J. Am. Chem. Soc., 1964, 86 (17), 3568-3569 DOI: 10.1021/ja01071a039.

35. *M.F. Hawthorne, R.L. Pilling, P.F. Stokely.* The Preparation and Rearrangement of Three Isomeric $B_{20}H_{18}^{4-}$ Ions. J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 1893-1899.

36. *P. Paetzold, H.F. Bettinger, O. Volkov.* The Anions $[B_{24}H_{23}]^{3-}$ and $[B_{36}H_{34}]^{4-}$ from the Thermal Protolysis of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Z. Anorg. Allg. Chem., 2007, 633, 846-850.

37. *A. Burke, D. Ellis, B.T. Giles, B.E. Hodson, S.A. Macgregor, G.M. Rosair, A.J. Welch.* Beyond the Icosahedron: The First 13-Vertex Carborane. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42(2), 225-228.

38. *A.S.F. Boyd, A. Burke, D. Ellis, D. Ferrer, B.T. Giles, M.A. Laguna, R. McIntosh, S.A. Macgregor, D.L. Ormsby, G.M. Rosair, F. Schmidt, N.M.M. Wilson, A.J. Welch.* Supraicosahedral (metalla)carboranes. Pure Appl. Chem., 2003, 75, 1325–1333.

39. *J. Zhang, Z. Xie.* Synthesis, structure, and reactivity of 13- and 14-vertex carboranes. Acc. Chem. Res., 2014, 47, 1623–1633.

40. *J. Zhang, Z. Xie.* Recent progress in the chemistry of supercarboranes. Chem. Asian J., 2010, 5, 1742–1757.

41. *J. Zhang, Z. Xie.* Supercarboranes: achievements and perspectives. Pure Appl. Chem., 2013, 85, 661–670.

42. *L. Deng, H-S. Chan, Z. Xie.* Synthesis, structure, and reactivity of 13-vertex carboranes and 14-vertex metallacarboranes. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 5219–5230.

43. *F. Zheng, J. Zhang, X. Fu, Z. Xie.* Reactions of 13-vertex carboranes with strong bases: synthesis and structural characterization of carborane monoanions with exo-π bonding. Chem. Asian J., 2013, 8, 1886–1891.

44. *J. Zhang, L. Deng, H.-S. Chan, Z. Xie.* Role of C,C'-linkage in the formation and stabilization of supercarboranes. Synthesis and structure of carbon-atoms-apart 13-vertex carborane and 14-vertex metallacarborane. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 18–19.

45. *L. Deng, H.-S. Chan, Z. Xie.* () Synthesis, reactivity, and structural characterization of a 14-vertex carborane. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2128–2131.

46. *J. Zhang, F. Zheng, Z. Xie.* Synthesis and characterization of 14-vertex carboranes. Organometallics, 2013, 32, 7399–7406.

47. *F. Zheng, T.H. Yui, J. Zhang, Z. Xie.* Synthesis and X-ray characterization of 15- and 16-vertex closo-carboranes. Nat. Commun., 2020, 11, 594.

48. *L. Deng, Z. Xie.* Advances in the chemistry of carboranes and metallacarboranes with more than 12 vertices. Coord. Chem. Rev., 2007, 251, 2452–2476.

49. *M.A. Beckett, B. Brellochs, I.T. Chizhevsky, T. Damhus, K.-H. Hellwich, J.D. Kennedy, R. Laitinen, W.H. Powella, D. Rabinovich, C. Vinas, A. Yerin.* Nomenclature for boranes and related species (IUPAC Recommendations 2019). Pure Appl. Chem., 2020, 92(2), 355–381.

50. *D.K. Roy, B. Mondal, P. Shankhari, R.S. Anju, K. Geetharani, S.M. Mobin, S. Ghosh.* Supraicosahedral Polyhedra in Metallaboranes: Synthesis and Structural Characterization of 12-, 15-, and 16-Vertex Rhodaboranes. Inorg. Chem., 2013, 52(11), 6705–6712.

51. *D.K. Roy, S.K. Bose, R.S. Anju, B. Mondal, V. Ramkumar, S. Ghosh.* Boron Beyond the Icosahedral Barrier: A 16-Vertex Metallaborane. Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 3222 –3226.

52. *A.A.A. Attia, A. Lupan, R.B. King, S. Ghosh.* The tetracapped truncated tetrahedron in 16-vertex tetrametallaborane structures: spherical aromaticity with an isocloso rather than a closo skeletal electron count. Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 22022.

53. *D.K. Roy, S. Ghosh, J.-F. Halet.* Beyond the Icosahedron: The Quest for High-Nuclearity Supraicosahedral Metallaboranes. J. Clust. Sci., 2014, 25, 225–237.

54. *R.B. King.* The chemical and geometrical genesis of quasicrystals: relationship of icosahedral aluminum alloy quasicrystal structures to icosahedral structures in elemental boron. Inorg. Chim. Acta, 1991, 181, 217-225.

55. *M. Audier, C. Janot, M. de Boissieu, B. Dubost,* Structural relationships in intermetallic compounds of the Al-Li-(Cu,Mg,Zn) system. Phil. Mag., 1989, B60, 437.

56. *H.J. Zhai, , Y.F. Zhao , W.L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z.A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li, L.-S. Wang.* Observation of an all-boron fullerene. Nature Chem., 2014, 6, 727–731.

57. *С. П. Ионов, Н.Т. Кузнецов.* Наночастицы бора: реакционная способность и свойства. Ж. неорг. хим., 2011, 56(10), 1669-1677.

58. *S. Kar, S. Ghosh.* Borane Polyhedra Beyond Icosahedron. In: Structure and Bonding. Springer, Berlin, Heidelberg, 2021.

Научное издание

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Н.Т. Кузнецов, К.Ю. Жижин, А.Н. Кузнецов, В.В. Авдеева

ХИМИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ БОРОВОДОРОДНЫХ СТРУКТУР

Под редакцией академика Н.Т. Кузнецова

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 01.02.2022 г.
и распространяется бесплатно

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Подписано в печать 27.12.2022. Формат 70x100/16. Объем 42,25 п. л.
Гарнитура Times New Roman.
Печать офсетная. Бумага офсетная. Тираж 1 экз. Заказ 22-09263

Отпечатано в ООО «КОНСТАНТА»
308519, Белгородская обл., Белгородский р-н, пос. Северный, ул. Березовая, 1/12.
Тел./факс (4722) 300-720, www.konstanta-print.ru