

конх

о.к.ч  
в.х

Академия наук СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
имени Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

ГАФТ ЮРИЙ ЛЬВОВИЧ

УДК 541.49:546.91:546.271

**КЛОЗОБОРАТНЫЕ ИОНЫ**  
 **$V_{10}X_{10}^{2-}$  И  $V_{12}X_{12}^{2-}$  ( $X=H, Cl, Br$ )**  
**В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II),**  
**ПАЛЛАДИЯ (II) И ПЛАТИНЫ (II)**

(02.00.01 — Неорганическая химия)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1982

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии АН СССР им. Н. С. Курнакова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **Н. Т. Кузнецов**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **И. А. Захарова**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **А. К. Молодкин**; доктор химических наук, профессор **И. И. Моисеев**.

Ведущая организация — Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится в \_\_\_\_\_ часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в ИОНХ АН СССР им. Н. С. Курнакова по адресу: 117071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1982 г.

*Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук*

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Синтезированные в 60-е годы первые представители нового класса химических соединений - полиэдрические клезоборатные ионы  $V_{II}X_{II}^{2-}$  привели к значительному прогрессу в понимании природы химической связи и из-за своей высокой химической устойчивости нашли практическое применение в качестве сенситизаторов фотозумльсий, защитных пропиток, электролитов в специальных источниках тока, прозрачных термостойких покрытиях, химиотерапевтических препаратов для оригинальной терапии злокачественных опухолей и в области ядерной технологии.

Известные к настоящему времени соединения полиэдрических ионов - соли металлов I-III групп Периодической системы и некоторых органических катионов. Сведения о соединениях переходных металлов, особенно платиновой группы, с указанными ионами весьма ограничены.

Объединение в одном комплексе качеств переходного металла и полиэдрического бороводорода представляет собой актуальную проблему в свете получения новых, практически важных соединений и материалов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ - синтез и изучение физико-химических свойств комплексных соединений никеля(II), палладия(II) и платины(II), включающих полиэдрический клезоборатный ион  $V_{II}X_{II}^{2-}$  (n=10,12; X=H,Cl,Br).

Для этого надо было решить следующие задачи: разработать методики синтеза новых комплексных соединений; выяснить влияние полиэдрического иона на выход и характер образующихся продуктов взаимодействия; определить строение и исследовать химические, термические и спектроскопические характеристики синтезированных комплексов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ. Описан синтез, идентификация и физико-химические свойства 55 новых комплексных соединений двухвалентных никеля, палладия и платины различного типа (Табл.). Получены катионные комплексы с нейтральными N- и P-донорными лигандами во внутренней координационной сфере, которые стабилизированы внешне-

сферными клзоборатными ионами.

Синтезированы и исследованы новые комплексы палладия, содержащие во внутренней координационной сфере одновременно  $\pi$ -аллильный лиганд и две молекулы ацетонитрила.

Синтезированы нейтральные комплексы  $cis-[Pt(PPh_3)_2B_nH_n]$  ( $n=10,12$ ), в которых полиэдрические ионы являются бидентатными псевдохелатными лигандами, образуя связь  $Pt-H-B$ . Обнаружено, что подобные комплексы являются интермедиатами в синтезе нидо-металлоборанов из клзо-полиэдров.

Показана определяющая роль полиэдрических ионов в синтезе полученных комплексных соединений.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. Разработанные методики синтеза комплексных соединений никеля, палладия и платины, имеющих в своем составе полиэдрический ион, могут служить методической основой для получения комплексов переходных металлов, в том числе с родственными заряженными гетероборановыми полиэдрами.

Экспериментальные данные по колебательным спектрам полиэдров  $B_nX_n^{2-}$  ( $n=10,12; X=H, D, Cl, Br, I$ ) являются ценным справочным материалом, необходимым в исследовательской практике и в технологическом контроле образцов, содержащих полиэдры из атомов бора.

Синтезированные комплексы могут служить в качестве исходных при получении, например, моноядерных комплексов с цис-закрепленными фосфиновыми лигандами, а также в процессах выделения, разделения, анализа платиновых металлов и в катализе.

Полученные сведения в целом являются важным вкладом в химию комплексных соединений платиновых металлов и химию полиэдрических клзоборатных соединений.

Клзоборатные ионы предложены в качестве реагентов для синтеза новых комплексных соединений.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ. Результаты работы были доложены

Таблица

Список синтезированных комплексных соединений  
Ni (II), Pd (II) и Pt (II) с полиэдрическими  
клизоборатными ионами

|           |  |
|-----------|--|
| <u>Ni</u> | $NiB_{12}Cl_{12} \cdot 6 CH_3CN$<br>$NiB_{12}Br_{12} \cdot 7 CH_3CN$<br>$[Ni(CH_3CN)_6] B_n X_n$ /n=10; X=H, Cl, Br; n=12, X=H/<br>$[Ni(2,2'-Bipy)_3] B_n X_n$<br>$[Ni(1,10-Phen)_3] B_n X_n$ } /n=10,12; X=H, Cl, Br/   |
| <u>Pd</u> | $[Pd_2(PPh_3)_4 Cl_2] B_n X_n$<br>$[Pd(PPh_3)_3 Cl]_2 B_n X_n$<br>$[Pd(2,2'-Bipy)_2] B_n X_n$<br>$[Pd(1,10-Phen)_2] B_n X_n$ } /n=10,12; X=Cl, Br/<br>$[(\eta^3-C_3H_5) Pd(CH_3CN)_2]_2 B_{10} Br_{10}$<br>$[(\eta^3-C_3H_5) Pd(C_6H_5CN)_2]_2 B_{10} Br_{10}$ |
| <u>Pt</u> | $[Pt(2,2'-Bipy)_2] B_n X_n$<br>$[Pt(1,10-Phen)_2] B_n X_n$<br>$[Pt_2(PPh_3)_4 Cl_2] B_n X_n$<br>$[Pt(PPh_3)_3 Cl]_2 B_n X_n$ } /n=10,12; X=Cl, Br/<br><i>i,n-cis</i> - $[Pt(PPh_3)_2 B_{10} H_{10}]$<br><i>cis</i> - $[Pt(PPh_3)_2 B_{12} H_{12}]$             |

на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР, У Всесоюзной кон-  
ференции молодых ученых (Ленинград, 1978), XX (Калькутта, Индия,  
1979) и XXI (Тулуза, Франция, 1980) международных конференциях по  
координационной химии, XII Менделеевском съезде по общей и при-  
кладной химии (Баку, 1981). По теме диссертации опубликовано II  
печатных работ.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (три главы), экспериментальной части (четыре главы), заключения, выводов и приложений.

Диссертация изложена на \_\_\_\_\_ страницах машинописного текста, содержит \_\_\_\_\_ рисунков, \_\_\_\_\_ таблиц, \_\_\_\_\_ страниц приложений. Библиографический список содержит \_\_\_\_\_ наименований.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая часть, состоящая из трех глав, посвящена обзору литературы. Рассмотрены современные представления и экспериментальные данные о строении, свойствах и особенностях химической связи в полиэдрических борановых ионах и металлоборанах. Показано, что необычно высокая устойчивость полиэдрических систем обусловлена специфическим распределением электронной плотности. Ее максимум сосредоточен в центре выпуклого многогранника (полиэдра), а не по кратчайшим расстояниям В-В.

Бораны как лиганды в комплексах переходных металлов рассмотрены во второй главе. Они обнаруживают различные способы взаимодействия с центральным атомом — от ионного до ковалентного с образованием многоцентровых связей. Большая часть металлоборанов получена для открытых (нидо-) систем с пятью и десятью атомами бора в остове. Взаимодействие металлов платиновой группы с полиэдрическими ионами  $B_{10}X_{10}^{2-}$  и  $B_{12}X_{12}^{2-}$  изучено мало.

В выводах из обзора литературы обобщены методы и приемы синтеза металлоборанов (исходные соединения, среда, выделение и способы идентификации), их свойства и перспективы применения.

### ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Соль  $(Et_3NH)_2 B_{10}H_{10}$  синтезирована реакцией декаборана (I4) и третиламина в ксилоле. Соль  $(Et_3NH)_2 B_{12}H_{12}$  синтезирована из третиламинборана и декаборана (I4) в гексадекане. Галлоидпроизводные

этих ионов были получены хлорированием и бромированием водных растворов соответствующих калиевых солей. Соединения полиэдрических ионов очищены кристаллизацией и высушены в вакууме при  $100^{\circ}\text{C}$ .

Соединения никеля, палладия и платины - галогениды, ацидокомплексы,  $\pi$ -аллильный, нитрильные и фосфиновые комплексы - были получены главным образом по литературным методикам и охарактеризованы ТСХ, рентгенограммами порошка, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^3\text{P}$  спектрами.

Рентгенограммы порошка были получены в стандартных камерах на излучении железного анода.

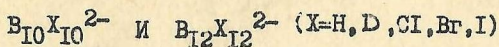
ИК-спектры в области  $4000-30\text{ см}^{-1}$  регистрировали на спектрофотометрах UR-20, Perkin Elmer-227, -180, Hitachi FIS-3, Bruker IFS -113 с применением стандартных методик. КР-спектры записывали на спектрометрах Coderg-PHO и Ramalog HG25 с лазерными источниками возбуждения спектра.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^3\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$  регистрировали на спектрометре Varian XL -100 и импульсных Фурье-спектрометрах Bruker WP -60, Varian FT -80A, JEOL JNM-FX - 100 в подходящих растворителях.

Рентгеноэлектронные спектры (РЭС) были получены на спектрометре Varian VIEE -15, калиброванном по линии углерода.

Синтезированные соединения охарактеризованы элементарным химическим анализом, величинами мольной электропроводности в растворе, рентгенограммами порошка, величиной магнитной восприимчивости, тонкослойными хроматограммами (ТСХ), электронными, колебательными и ЯМР спектрами.

#### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ИОНОВ



Для ионов  $\text{V}_{10}\text{X}_{10}^{2-}$  со структурой квадратной архимедовой антипризмы и икосаэдрических ионов  $\text{V}_{12}\text{X}_{12}^{2-}$  впервые в полном объеме были получены ИК- и КР-спектры ( $4000-30\text{ см}^{-1}$ ) как для водных рас-

творов, так и поликристаллов солей щелочных металлов и кислот. Изменены точные значения максимумов ИК-голос поглощения и линий в СКР. С помощью теоретико-групповых методов анализа колебания классифицированы по симметрии и форме. Показано, что характеристическими являются только валентные колебания  $\nu$  (B-N), а все остальные колебания — смешанные.

Исследование выполнено совместно с лабораторией молекулярной спектроскопии ИНЭОС АН СССР.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ(II), ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ, 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ИОНОВ

### Реакции соединений никеля(II)

Методами изомольярных серий установлено, что галогениды Ni(II) не взаимодействуют с трифенилфосфином в присутствии ионов  $B_nX_n^{2-}$  в воде, органических растворителях и их смесях в широком интервале температур.

Растворы Phen и Bipy в этаноле или ацетоне быстро реагируют с раствором хлорида или бромиды никеля и  $Cs_2B_nX_n$ , образуя новые комплексы общей формулы  $[NiL_3]B_nX_n$  ( $L = Phen, Bipy; n = 10, 12; X = Cl, Br$ ). Комплексы нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей, кроме нитрометана и нитробензола, в которых, по величине электропроводности, они являются электролитами 1:1. Химически устойчивы: не разрушаются в растворах кислот, щелочей, гидразина и  $H_2O_2$ , не отщепляют лигандов при кипячении в органических растворителях. Термическая устойчивость также велика (460–510°C), тогда как родственные комплексы с ионами галогена во внешней сфере разлагаются при 260–280°C.

Величина магнитной восприимчивости (в среднем 3,1 м.Б.) и три полосы поглощения в электронных спектрах (390, 526 и 786 нм.) вместе с данными химического анализа и мольной электропроводности до-



называют октаэдрическое строение внутренней координационной сферы никеля, стабилизированной внешнесферным полиэдрическим ионом. ИК-спектры также подтверждают это, доказывая по характерным сдвигам полос поглощения лигандов координацию через атомы азота.

### Реакции соединений палладия(II)

Взаимодействие с Phen и Vipу. Раствор дихлорида палладия в водных растворах кислот  $(H_3O)_2 B_n X_n$  или солей  $(U_2 B_n X_n$  ( $n=10, 12; X=Cl, Br$ ) быстро реагирует с раствором Phen или Vipу в смеси этанол-ацетон и образует желтые осадки новых комплексов общей формулы  $[PdL_2]B_n X_n$  ( $L = Phen, Vipу; n=10, 12; X=Cl, Br$ ). Ионы  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  разрушаются ацидокомплексами палладия и платины.

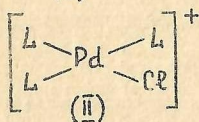
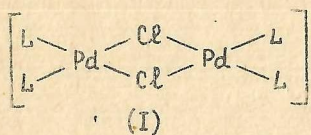
Строение синтезированных комплексов установлено на основании химических и физико-химических данных. Показано, что и Phen, и Vipу связаны через атомы азота, которые образуют почти плоскую координационную сферу. Вероятно, что вследствие стерического напряжения фенантролиновый лиганд изогнут.

Полученные комплексы отличаются высокой химической стабильностью и термической устойчивостью: не разрушаются растворами кислот и щелочей, не переходят в комплексы  $[PdLCl_2]$  ( $L = Phen, Vipу$ ), не окисляются хлором и  $H_2O_2$ , восстанавливаются гидразином за 1-2 часа, тогда как  $[PdLCl_2]$  восстанавливаются мгновенно. Температура начала разложения синтезированных комплексов около  $340^\circ C$ , что вдвое выше, чем температура деструкции комплексов  $[PdLCl_2]$ .

Взаимодействие с трифенилфосфином. Реакция раствора  $PdCl_2$  в соответствующей кислоте  $(H_3O)_2 B_n X_n$  ( $n=10, 12; X=Cl, Br$ ) с двумя молями  $PPh_3$  ( $L$ ) на атом палладия приводит к образованию ряда новых комплексных соединений общей формулы  $[Pd_2L_4Cl_2]B_n X_n$  - ряд (I). Взаимодействие раствора  $PdCl_2$  с избытком  $L$  приводит к образованию комплексов другого типа -  $[PdL_3Cl]_2 B_n X_n$  (ряд II) в смеси с комплек-

сами ряда I и  $\text{trans-}[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ . Найдено, что комплексы ряда II количественно образуются при реакции комплексов I с двумя молями L в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или, что предпочтительнее, в нитрометане.

На основании данных элементного анализа, химических превращений и результатов физико-химических методов (электропроводность, ТСХ, ИКС, СКР, ЯМР  $^3\text{Iр}$ , термогравиметрия) установлено, что в состав соединений ряда I входят комплексные катионы с мостиковыми атомами хлора.

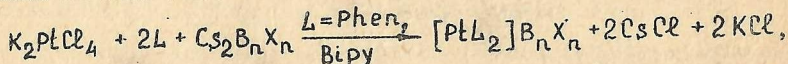


P - донорные лиганды, давая соответствующие катионные моноядерные производные с количественным выходом. При этом фосфиновые лиганды остаются в *cis*-положении, что весьма важно в проведении стереоспецифических синтезов. Относительная интенсивность полосы поглощения  $535 \text{ см}^{-1}$  в ИКС позволяет однозначно судить о *cis*- или *trans*-расположении лигандов  $\text{PPh}_3$  в синтезированных соединениях (Рис. I).

Экспериментально установлено, что биядерные комплексы Pd(II) являются эффективными и стереоселективными катализаторами реакций гидросилилирования непредельных органических соединений.

### Реакции соединений платины(II)

Взаимодействие с Phen и Виру. По результатам реакций и свойствам полученных соединений наблюдается аналогия с поведением соединений палладия(II). Реакция идет в соответствии со схемой:



но, в отличие от реакций Ni(II) и Pd(II), заканчивается за 48 часов при комнатной температуре или за 15-16 часов при  $35^\circ\text{C}$ .

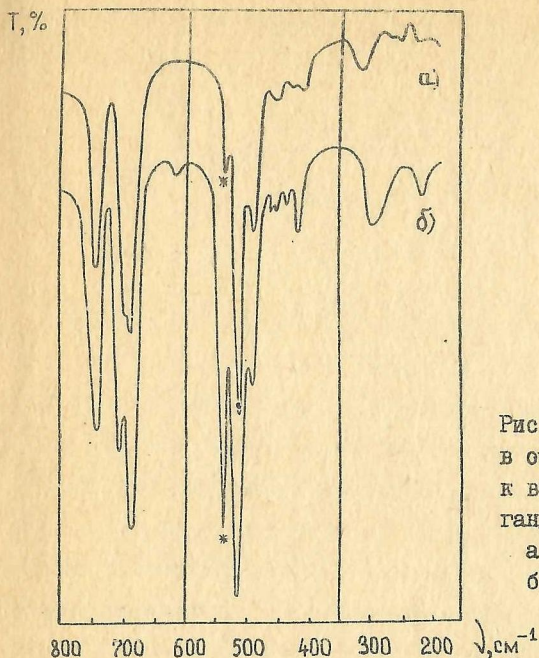


Рис. I. ИК-спектры поглощения в области (\*), чувствительной к взаимному расположению лигандов:

- а)  $[Pd(PPh_3)_3Cl]_2 B_{10}Cl_{10}$ ;  
 б)  $[Pd_2(PPh_3)_4Cl_2] B_{10}Cl_{10}$ .

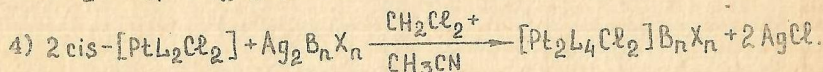
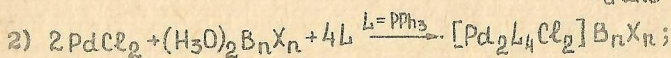
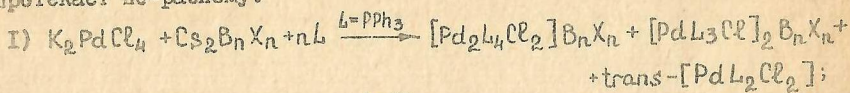
Синтезированные комплексы общей формулы  $[PtL_2]B_nX_n$  ( $L = PPh_3, Bipy$ ;  $n = 10, 12$ ;  $X = Cl, Br$ ), подтвержденной элементарным анализом, устойчивы на воздухе, в растворе кислот, щелочей, окислителей и медленно восстанавливаются гидразином. Нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей.

Термическое разложение при нагревании на воздухе аналогично разложению комплексов палладия. Температура начала деструкции ( $340^\circ C$ )  $[PtL_2]B_nX_n$  в два раза выше, чем для родственных комплексов  $[PtLCl_2]$ .

По величине электропроводности в нитробензоле, УВ-спектрам в нитрометане и вазелиновом масле, колебательным спектрам показано, что строение внутренней координационной сферы аналогично палладиевым комплексам.

Взаимодействие с трифенилфосфином. В присутствии полиэдрических

ионов  $B_n X_n^{2-}$  взаимодействие с  $PPh_3$  для соединений  $Pd(II)$  и  $Pt(II)$  протекает по-разному:



Биядерные комплексы  $[Pt_2L_4Cl_2] B_n X_n$ , аналогичные комплексам (II), удалось получить с количественным выходом только по реакции 4.

Синтезированные моноядерные катионные комплексы  $[PtL_3Cl]_2 B_n X_n$  устойчивы на воздухе, дают хорошо оформленные монокристаллы белого цвета (палладиевые аналоги — желтые) и по рентгенограммам порошка неструктурны внутри ряда. ИК-спектры в целом аналогичны спектрам комплексов палладия сходного строения (Рис. I). Относительная интенсивность полосы поглощения  $555 \text{ см}^{-1}$  позволяет судить о цис- или транс- расположении лигандов.

Спектры ЯМР  $^31P \{^1H\}$  подтверждают строение комплексных катионов в соединениях платины(II) и палладия(II) (Рис. 2).

Распад при нагревании комплексов  $[Pt(PPh_3)_3Cl]_2 B_n X_n$  аналогичен разложению родственных комплексов палладия вплоть до значения температуры начала эффектов ( $220^\circ\text{C}$ ).

В тонкослойных хроматограммах комплексы  $[Pt(PPh_3)_3Cl]_2 B_n X_n$  обнаруживают четкую закономерность в изменении  $R_f$ : для комплексов с одинаковой геометрией аниона ( $B_{10}Cl_{10}^{2-}$  —  $B_{10}Br_{10}^{2-}$  и  $B_{12}Cl_{12}^{2-}$  —  $B_{12}Br_{12}^{2-}$ ) комплекс с меньшим по размерам анионом обладает меньшей подвижностью, а комплексы с наибольшим ионом  $B_{12}Br_{12}^{2-}$  обладают наибольшей подвижностью по ряду. Такое поведение отражает влияние плотности заряда на сорбируемость на поверхности силикагеля. Описанные выше реакции синтеза показали определяющее влияние по-

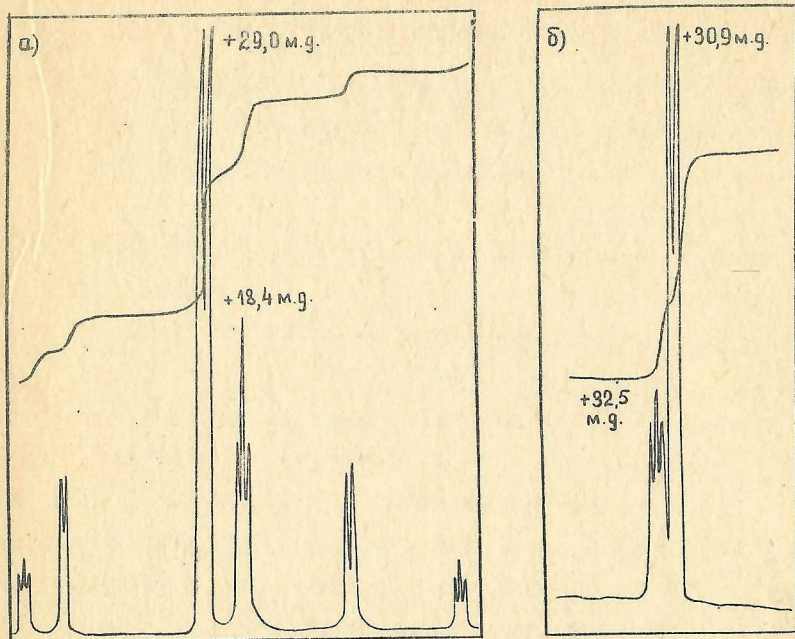


Рис.2. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{\text{I}_\text{H}\}$  комплексных соединений:  
 а)  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  ; б)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ .

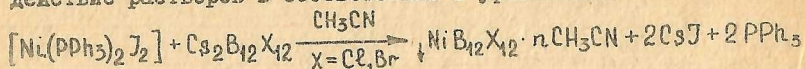
лиэдрических ионов на строение и выход продуктов реакций. Реакционная способность синтезированных соединений делает их ценными реагентами в направленном синтезе катионных комплексов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
 $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )  
 С СОЕДИНЕНИЯМИ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ИОНОВ

Получение и свойства катионных комплексов  
 никеля(II) —  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_n\text{X}_n$  ( $n=10, 12$ ;  $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ )

При исследовании взаимодействия  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$  с  $\text{M}_2\text{B}_n\text{X}_n$  мететодом изомольярных серий в ацетонитриле было обнаружено образование окрашенных осадков — индивидуальных комплексов состава  $\text{Ni}_n\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}\cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$

и  $NiV_{12}Br_{12} \cdot 7CH_3CN$ . Оптимальной методикой синтеза является взаимодействие растворов в соответствии с уравнением:



Удаление трифенилфосфина из комплекса никеля и образование стабильных катионных ацетонитрильных комплексов с клзоборатным ионом наблюдается впервые.

Термическое разложение на воздухе показало необычайно высокую для подобного рода соединений устойчивость: отщепление трех молекул ацетонитрила для обоих комплексов происходит при  $290^\circ C$ , а следующих трех (или четырех) при  $330^\circ$  ( $350^\circ C$ ).

В ИК-спектрах поглощения комплексов наблюдаются полосы валентных колебаний  $\nu_{CN}$ , смещенные в сторону больших частот на  $47-56 cm^{-1}$  по сравнению со свободным лигандом, что обусловлено образованием связи Ni-N. Основные полосы поглощения полиэдрических ионов существенных изменений не претерпевают. В длинноволновых ИК-спектрах ( $500-30 cm^{-1}$ ) наблюдаются полосы поглощения, соотносимые с валентными и деформационными колебаниями металл-лиганд.

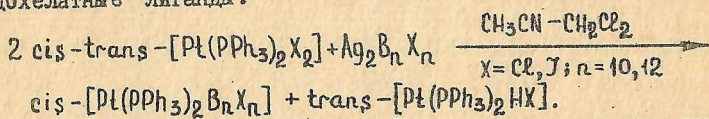
Данные по магнитной восприимчивости, измеренные по методу Гуи (3,29 м.Б. для  $NiV_{12}Ce_{12} \cdot 6CH_3CN$  и 3,18 м.Б. для  $NiV_{12}Br_{12} \cdot 7CH_3CN$ ), указывают на октаэдрическое расположение молекул ацетонитрила, образующих внутреннюю координационную сферу. Этот вывод был подтвержден исследованием электронных спектров поглощения суспензии поликристаллов комплексов в вазелиновом масле и в таблетках KBr. В ЭСП наблюдаются линии  $d-d$  переходов, характерных для октаэдрического поля лигандов. Таким образом, синтезированные комплексы содержат катионы  $[Ni(CH_3CN)_6]^{2+}$ , стабилизированные внешнеферными полиэдрическими ионами  $V_{12}Cl_{12}^{2-}$  и  $V_{12}Br_{12}^{2-}$ . Влияние размера и формы полиэдрического иона на растворимость и устойчивость комплекса была показана при проведении реакций  $[Ni(PPH_3)_2 X_2] с Ag_2V_{10}H_{10}$ ,  $Ag_2V_{10}Ce_{10}$ ,  $Ag_2V_{10}Br_{10}$ ,  $Ag_2V_{12}H_{12}$  в сухом  $CH_3CN$  в атмосфере аргона. В полу-

ченных растворах с помощью электронных спектров были обнаружены октаэдрические катионы  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ , а при добавлении к этим растворам соли  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  был осажден описанный выше комплекс  $[\text{NiL}_6]\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ . Анионы  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  в подобные реакции не вступают.

За счет перераспределения электронной плотности (исследованного с помощью РЭС) координированный ацетонитрил становится реакционноспособным: взаимодействует со спиртами в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ , медленно гидролизуются в атмосфере паров воды при 60-70°C.

Синтез и строение нейтральных комплексов  
 $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

При взаимодействии комплексов  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ ) и  $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{J}_2]$  с  $\text{Ag}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и  $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в ацетоне, ацетонитриле и смесях с другими растворителями было обнаружено принципиально разное поведение ионов  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  и их галоидпроизводных. Если реакции галоидпроизводных приводят к образованию описанных выше катионных биядерных комплексов  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]\text{B}_n\text{X}_n$  ( $n=10, 12; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ), то с ионами  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  образуются новые комплексы  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , в которых полиэдрические ионы-бидентатные псевдохелатные лиганды:



Строение комплекса  $\text{cis}-[\text{Pt}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  было установлено по спектрам ЯМР  ${}^{\text{II}}\text{B}$   $\{\text{I}_n\}$  и  $\text{I}_n$   $\{\text{II}_n\}$  в сравнении с модельным комплексом  $\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}$ , кристаллическая структура которого известна и доказано образование мостиковых связей  $\text{Cu}-\text{H}-\text{B} / \text{Gillet J.T.}, \text{Lippard S.J. Inorg. Chem.}, 1975, \text{v. } 14, \text{\#}14, \text{p. } 751-761 /$ .

На рис. 3 хорошо видно, что комплексы дают спектры, сходные по числу, профилю и величине химических сдвигов резонансных сигналов. Тожественная картина получена и для спектров ЯМР  $\text{I}_n$   $\{\text{II}_n\}$  (рис. 4).

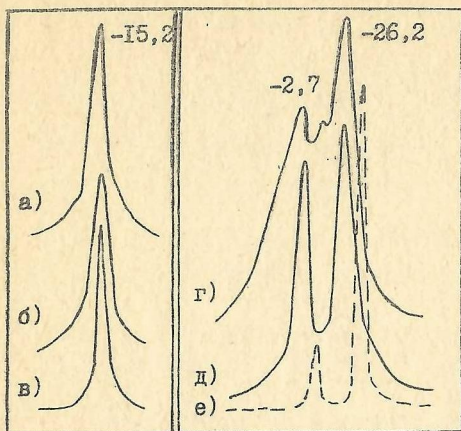


Рис.3. Спектры ЯМР<sup>II</sup>В {<sup>I</sup>Н}

соединений:

а)-  $\text{cis-}[\text{PtL}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ;

б)-  $[(\text{CuL}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ;

в)-  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ;

г)-  $\text{cis-}[\text{PtL}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ;

д)-  $[(\text{CuL}_2)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ;

е)-  $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ .

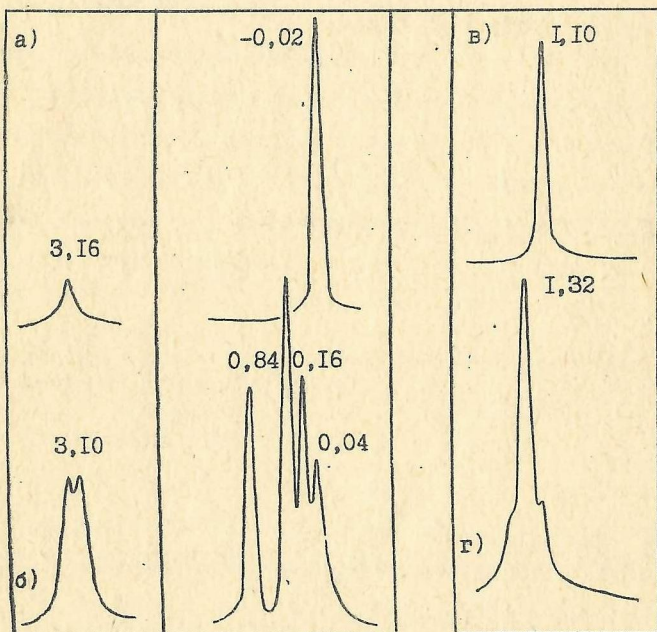


Рис.4. Спектры ЯМР<sup>I</sup>В {<sup>II</sup>В}

а)-  $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ; б)-  $\text{cis-}[\text{PtL}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ;

в)-  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ; г)-  $\text{cis-}[\text{PtL}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .



Вместе с данными по ИК-спектрам до и после дейтеробмена, элементным анализом и отсутствием электропроводности в растворе такое строение доказывает тождество строения и наличие мостиковых связей

Судя по спектру ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ), в котором наблюдается один центральный резонансный сигнал и по два близко расположенных симметричных сателлита от спин-спинового взаимодействия  $^{195}\text{Pt} - ^{31}\text{P}$ , комплекс  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  в растворе существует в виде двух изомеров. Можно полагать, что эти изомеры отличаются тем, что в образовании мостиков  $\text{Pt}-\text{H}-\text{B}$  вовлечены в одном случае протоны экваториального пояса, а в другом — экваториального пояса и одной из вершин полиэдра  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (Рис. 5).

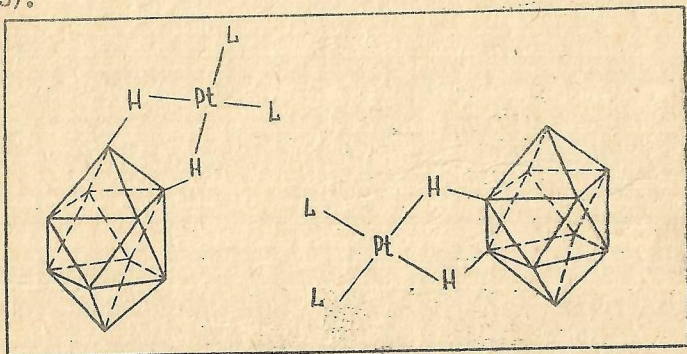


Рис. 5. Строение изомеров комплекса  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  в растворе

Синтезированный комплекс малустойчив на воздухе, быстро окисляется при нагревании. Легко взаимодействует в растворе с метанолом и этанолом, что приводит к вскрытию клазс-полиэдра и образованию нидо-комплексов, тождественных полученному ранее нидо- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_4\text{OEt}]$  / Рахон Г.Е., Hawthorne M.F. Inorg. Chem., 1975, v 14, №7, p. 1604-1607/. Таким образом, синтезированный комплекс является промежуточным в реакциях, приводящих к вскрытию полиэдров переходными металлами и может служить ценным исходным соединением для синтеза как новых метал-

лаборанов, так и производных полиэдрических ионов.

То, что одинаковые продукты -  $cis - [Pt(PPH_3)_2 B_n H_n]$  и  $trans - [Pt(PPH_3)_2 HX]$  образуются как из  $cis$ -, так и из  $trans$ - исходного изомера, указывает на существование общего переходного комплекса, вероятно, пентагональной бипирамиды.

Полиэдрический борановый ион  $B_{12}H_{12}^{2-}$  в составе серебряной соли реагирует аналогично соединениям иона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ . Единственным отличием является существование комплекса  $cis - [Pt(PPH_3)_2 B_{12}H_{12}]$  в виде одного изомера, поскольку все позиции в икосаэдрическом лиганде равноценны (Рис.6).

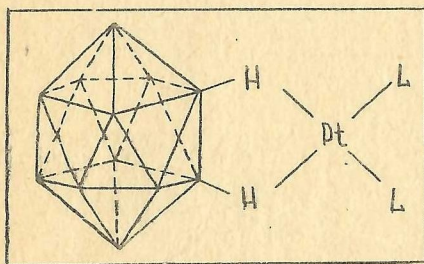


Рис.6. Строение комплекса  $cis - [Pt(PPH_3)_2 B_{12} H_{12}]$  в растворе.

Строение комплекса было подтверждено совпадением спектроскопических характеристик ЯМР  $^{119}B \{^1H\}$  и  $^1H \{^{119}B\}$  (Рис.3,4) с данными для впервые синтезированного нами  $\{[Cu(PPH_3)_2]_2 B_{12} H_{12}\}$ .

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
КОМПЛЕКСОВ  $[(h^3-C_3H_5)Pd(RCN)_2]_2 B_{10} Br_{10}$  ( $R=CH_3, C_6H_5$ )

Соли ионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  мгновенно восстанавливают исходный комплекс  $[(h^3-C_3H_5)PdCl]_2$  до металла во всех использованных растворителях и в широком интервале температур.

Только при реакции  $Ag_2 B_{10} Br_{10}$  с  $[(h^3-C_3H_5)PdCl]_2$  в ацетонитриле был выделен устойчивый комплекс, которому на основании химического анализа и совокупности спектроскопических и структурных данных соответствует формула  $[(h^3-C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]_2 B_{10} Br_{10}$ . Использование соединений с другими полиэдрическими ионами, а также с анионами  $ClO_4^-$ ,

$\text{BrH}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  не привело к выделению новых соединений.

При реакции в среде бензонитрила был получен менее устойчивый родственный комплекс  $[(\text{h}^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10}$ .

Получить выделенные соединения прямым синтезом из  $[\text{Pd}(\text{RCN})_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{Ag}_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10}$  и хлористого аллила не удалось.

Аллильный лиганд идентифицирован по спектрам ПМР и по характеристическим полосам поглощения в ИК-спектре (510, 752, 1230, 1380, 1460  $\text{cm}^{-1}$ ) и в лазерном спектре КР (513, 1208, 1238, 1468, 1495  $\text{cm}^{-1}$ ). В области валентных колебаний  $\nu(\text{Pd}-\text{C}_3\text{H}_5)$  в СКР наблюдается два интенсивных дублета 372/376 и 396/407  $\text{cm}^{-1}$ .

Исследование рентгеноэлектронных спектров показало, что  $E_{\text{Pd } 3d^{5/2}}$  338,1 eV для  $[(\text{h}^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10}$  на 0,5 eV больше, чем для ряда аллильных комплексов с акцепторными лигандами во внутренней координационной сфере. При сохранении неизменными основных частот колебаний аллильного лиганда такое перераспределение электронной плотности можно связать либо с ослаблением  $\sigma'$ -донорных, либо с увеличением  $\pi$ -акцепторных свойств лиганда ( $\text{h}^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) за счет переноса электронной плотности на несвязывающую орбиталь лиганда. В иных случаях должны были бы измениться частоты  $\nu(\text{CCC})$  и  $\delta(\text{CCC})$ , а этого не наблюдалось.

Повышенная лабильность  $\pi$ -аллильного лиганда была обнаружена при реакции синтезированных комплексов  $[(\text{h}^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{RCN})_2]_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10}$  с трифенилфосфином в органических растворителях. При этом лиганды  $\text{C}_3\text{H}_5$  вытесняются из внутренней координационной сферы и димеризуются в I,5-гексадиен.

Кристаллическая структура монокристалла  $[(\text{h}^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  расшифрована совместно с сотрудниками лаборатории кристаллохимии ИОНХ АН СССР.

Кристаллы ромбической сингонии, пространственная группа  $C_{2\text{cm}}$ ,  $a = 13,786(3)$ ;  $b = 20,647(5)$ ;  $c = 14,627(3)$  Å;  $Z = 4$ . Структура (Рис.7)

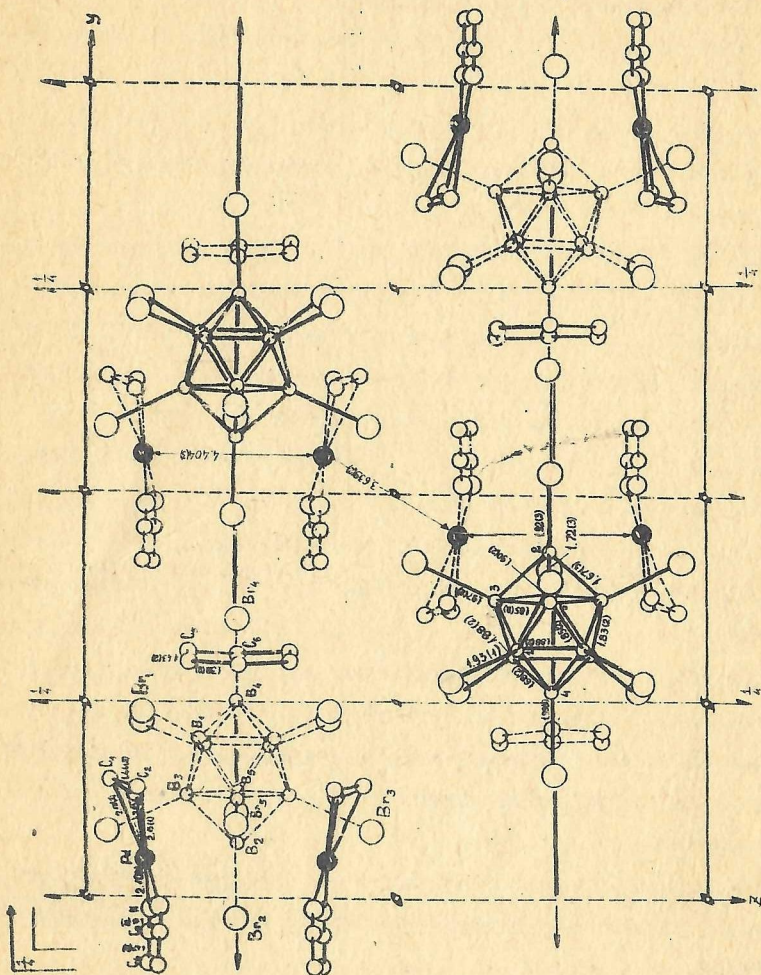


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры комплекса  $[(\eta^3-C_5H_5)_2Pd(CH_3CN)]_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 10C_6H_6$  в направлении оси "а"

построена из катионов  $[(\eta^5-C_5H_5)Pd(CH_3CN)_2]^+$ , анионов  $B_{10}Br_{10}^{2-}$  и молекул бензола в отношении 2:1:1. Комплексные катионы лежат на плоскостях зеркального отражения, пересекающих угол  $N_1-Pd-N_2$ . Полиэдрические ионы лежат на пересечении плоскостей  $m$ . Внутренняя координационная сфера атома палладия образована двумя молекулами ацетонитрила и  $\eta$ -аллильным лигандом. Расстояния (Å) :

$Pd-C_{\text{центр.}}=2,13(2)$ ;  $Pd-C_{\text{конц.}}=2,15(1)$ ;  $Pd-N=2,10(1)$ ;  $N-C=1,16(2)$ . Углы (град.):  $C_2-Pd-C_2'=70,1(6)$ ;  $C_2-Pd-N=96,3(5)$ ;  $N-Pd-N=97,1(5)$ ;  $N-C-CH_3=177(2)$ . Угол  $C-C-C=119^\circ$ , угол между плоскостью  $CCS$  и координационной плоскостью  $Pd(CH_3CN)_2$  равен  $113^\circ$ .

Расстояние  $C_{\text{центр.}}-C_{\text{конц.}}$  в аллильном лиганде -  $1,44(2)$  Å - больше, чем во всех ранее исследованных аллильных комплексах ( $1,36 + 1,36$  Å). Это находится в полном соответствии с химическими свойствами и данными РЭС и колебательной спектроскопии.

Полиэдрический анион имеет геометрию квадратной архимедовой антипризмы со средним расстоянием  $B_{\text{экр.}}-B_{\text{верш.}}=1,85(2)$ ;  $B_{\text{экр.}}-B_{\text{экр.}}=1,68(3)$ ;  $B-Br=1,80(2)$  Å.

Особый интерес представляет упаковка плоских комплексных катионов, которые в слоях параллельны и образуют зигзагообразные колонки, в которых атомы палладия связаны плоскостями  $m$  ( $Pd-Pd=4,40$  Å) или центром инверсии ( $Pd-Pd=3,64$  Å). Атомы брома полиэдрического иона  $B_{10}Br_{10}^{2-}$  входят между катионами, связанными плоскостью  $m$ , тогда как катионы, связанные центром инверсии, смещены друг относительно друга так, что электростатическое взаимодействие  $Pd^{\delta+} \dots Pd^{\delta+}$ ,  $N^{\delta-} \dots N^{\delta-}$ ,  $Pd^{\delta+} \dots N^{\delta-}$  компенсируется. Молекулы бензола находятся на Ван-дер-Ваальсовых расстояниях.

Таким образом, впервые получены  $\eta$ -аллильные комплексы палладия(II) с двумя донорными молекулами во внутренней координационной сфере и была показана определяющая роль полиэдрического аниона

в синтезе этих комплексов.

### ВЫВОДЫ:

1. Исследовано взаимодействие соединений никеля(II), палладия(II) и платины(II) различных классов с солями и кислотами полиэдрических клзоборатных ионов  $V_{II}X_{II}^{2-}$  ( $n=10,12$ ;  $X=H,Cl,Br$ ). Синтезировано, выделено и исследовано 55 новых комплексных соединений, содержащих клзоборатные ионы. Индивидуальности соединений подтверждена химическим элементным анализом, рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализом, тонкослойной хроматографией, электронными, колебательными и ЯМР спектрами.
2. Проанализированы полученные впервые в полном объеме ИК- и КР-спектры поликристаллов и растворов солей и кислот полиэдрических ионов  $V_{II}X_{II}^{2-}$  ( $n=10,12$ ;  $X=H,D,Cl,Br,I$ ) в области  $4000-30\text{ см}^{-1}$ . Выполнено отнесение колебаний по форме и показано, что характеристическими являются только валентные колебания  $\nu(B-H)$ , а все остальные колебания - смешанные.
3. Выделены и охарактеризованы катионные комплексы 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина общих формул  $[NiL_3]V_nX_n$  ( $L = Phen, Bipy$ ;  $n=10,12$ ;  $X=H,Cl,Br$ ) и  $[ML_2]V_nX_n$  ( $M = Pd, Pt$ ;  $L = Phen, Bipy$ ;  $n=10,12$ ;  $X=Cl,Br$ ), стабилизированные внешнесферными клзоборатными ионами. Строение координационной сферы комплексов  $Ni(II)$  - октаэдр, а комплексов  $Pd(II)$  и  $Pt(II)$  - квадрат, что установлено на основании химических и спектроскопических данных. Синтезированные соединения отличаются высокой химической и термической устойчивостью.
4. Выделены и исследованы катионные комплексы  $Pd(II)$  и  $Pt(II)$  общей формулы  $[M_2(PPh_3)_4Cl_2]V_nX_n$  - ряд I и  $[M(PPh_3)_3Cl]_2V_nX_n$  - ряд II ( $n=10,12$ ;  $X=Cl,Br$ ). Установлено, что для палладия характерно количественное образование биядерных катионных комплексов с галогенидными мостиками I, а для платины - только катионных моноядерных

комплексов II. Исследованы каталитические свойства комплексов палладия ряда I в реакциях гидросилилирования неопределенных органических соединений. Показана их высокая активность и стереоселективность.

5. Изучено взаимодействие трифенилфосфингалогенидных комплексов Ni(II) с соединениями клозоборатных ионов в органических растворителях и воде. Впервые обнаружено удаление трифенилфосфина из внутренней координационной сферы никеля и образование комплексов  $Ni_2B_{12}Cl_{12} \cdot 6CH_3CN$  и  $Ni_2B_{12}Br_{12} \cdot 7CH_3CN$ . Существование аналогичных комплексов в растворе доказано с помощью электронной спектроскопии и химических реакций. Показано влияние размеров и геометрической формы клозоборатного иона на растворимость и устойчивость комплекса в целом.

6. Найдено, что реакции  $cis-, trans-[Pt(PPh_3)_2X_2]$  ( $X=Cl, I$ ) с солями  $K_2B_{10}H_{10}$ ,  $Ag_2B_{10}H_{10}$ ,  $Ag_2B_{12}H_{12}$  приводят к образованию новых комплексов  $cis-[Pt(PPh_3)_2B_{10}H_{10}]$  и  $cis-[Pt(PPh_3)_2B_{12}H_{12}]$ , в которых полиадрические ионы являются псевдохелатными лигандами, образуя связи  $Pt-H-B$ . На основании химических и спектроскопических данных с привлечением модельных комплексов меди(I) установлено, что первый комплекс существует в растворе в виде двух изомеров, а второй — одного. Показано, что синтезированные комплексы являются промежуточными в процессах получения нидо-металлоборатов.

7. Синтезированы и исследованы новые  $\mathcal{T}$ -аллильные катионные комплексы палладия(II) с двумя N-донорными лигандами, стабилизированные клозоборатным ионом  $-[(h^3-C_3H_5)Pd(RCN)_2]_2B_{10}Br_{10}$  ( $R=CH_3, C_6H_5$ ). Показана определяющая роль иона  $B_{10}Br_{10}^{2-}$  в синтезе этих соединений. Обнаружена лабильность  $\mathcal{T}$ -аллильного лиганда, легко вытесняемого P-донорными лигандами, что приводит к образованию 1,5-гексадиена. На основании анализа колебательных, рентгеноэлектронных спектров и межатомных расстояний в кристаллической структуре комплекса  $[(h^3-C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]_2B_{10}Br_{10} \cdot C_6H_6$  показано, что лабильность может

быть объяснена перераспределением электронной плотности в системе металл-  $\pi$ -аллильный лиганд.

8. Соединения полидрических клзоборатных ионов  $B_{10}X_{10}^{2-}$  и  $B_{12}X_{12}^{2-}$  (X=H, Cl, Br) предложены в качестве новых реагентов для синтеза комплексных соединений переходных металлов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ  
ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L. Synthesis and structure of closododecaborate nickel(II). - In: Proceedings of XVIII ICCG, July 18 - 23, 1977, San Paulo, p.119.
2. Zakharova I.A., Gaft Yu.L., Kuznetsov N.T. Synthesis and characterization of some complexes palladium(II) with closoborates. - In: Proceedings of XX ICCG, December 10-14, 1979, Calcutta, p.245.
3. Zakharova I.A., Gaft Yu.L., Leites L.A., Kurbakova A.P., Kaganski M.M., Kuznetsov N.T. Synthesis and investigation of palladium(II)  $h^3$ -allyl complexes with closoborate anion. - In: Proceedings of XXI ICCG, July 7-11, 1980, Toulouse (France), p.125.
4. Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L. Nickel(II) closododecaborates. - Inorg.Chim.Acta, 1978, v.28, No 2, p.271-274.
5. Гафт Ю.Л., Захарова И.А., Кузнецов Н.Т. Синтез и исследование трифенилфосфиновых комплексов палладия(II) с клзоборатными анионами. - Ж.неорган.химии, 1980, т.25, № 5, с.1308-1313.
6. Kukina G.A., Sergienko V.S., Gaft Yu.L., Zakharova I.A., Porai-Koshits M.A. A novel  $\pi$ -allyl complex with closoborate anion  $[(h^3-C_3H_5)Pd(CH_3CN)_2]_2 B_{10}Br_{10} \cdot C_6H_6$ . - Inorg.Chim.Acta, 1980, v.45, No 2, p.L257 - L259.
7. Гафт Ю.Л., Кузнецов Н.Т. Катионные трифенилфосфиновые комплексы платины(II) с клзоборатными анионами. - Ж.неорган.химии, 1981, т.26, № 5, с.1301 - 1306.
8. Захарова И.А., Лейтес Л.А., Курбакова А.П., Каганский М.М., Букалов С.С., Гафт Ю.Л., Кузнецов Н.Т. Строение и свойства некоторых комплексов и колебательные спектры соединений, содержащих клзоборатные анионы  $B_n X_n^{2-}$  (n=10, 12; X=H, D, Cl, Br, I). - В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, М.: Наука, 1981, № 3, с.158.
9. Zakharova I.A., Gaft Yu.L., Kuznetsov N.T., Salyn Ya.V., Leites L.A., Kurbakova A.P., Kaganski M.M.  $\pi$ -allyl cationic complexes of palladium(II) with closoborate anion. - Inorg.Chim.Acta, 1981, v.47, No 1, p.181 - 186.



10875

Т 13709 от 2/VII-82 г.      Заказ 707      Тираж 100      Объем 1,5 п. л.

---

Типография МХТИ имени Д. И. Менделеева