

Российская Академия наук
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 546.271

ЛАГУН ВИКТОР ЛЬВОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ
БОРОВОДОРОДНЫХ АНИОНОВ $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$)
В СОЕДИНЕНИЯХ НИКЕЛЯ И СВИНЦА**

(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 — 1992

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научные руководители: член-корреспондент РАН
Н. Т. Кузнецов; доктор химических наук
К. А. Солнцев.

Официальные оппоненты: кандидат химических наук **Ю. Н. Михайлов**; доктор химических наук, профессор **В. И. Брегадзе**.

Ведущая организация — Государственный научно-исследовательский институт химической технологии элементоорганических соединений.

Защита состоится 16 июля 1992 года в 10.00 час. на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К-002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в БЕН ОХН РАН:

Автореферат разослан 15 июля 1992 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

Актуальность проблемы. Интенсивное исследование в последние годы химии полиэдрических бороводородных анионов $B_n H_n^{2-}$ ($n = 6-12$) привело к созданию на их основе новых материалов, нашедших важное практическое применение. Они используются в виде добавок в электрохимических источниках тока, при получении термостойких нейтронозащитных полимеров, в качестве препаратов для нейтронозахватной терапии злокачественных раковых образований. Ряд производных на основе наиболее изученных представителей этого класса анионов $B_{10} H_{10}^{2-}$ и $B_{12} H_{12}^{2-}$ предложены в качестве компонентов высококалорийных ракетных топлив и в ряде других областей науки и техники.

Изучение соединений этого класса и их производных, обладающих разнообразием и необычностью структур, существенно расширило и продолжает обогащать современные представления о природе химической связи. Особый интерес представляет исследование взаимодействия полиэдрических ионов с различными соединениями металлов, с образованием внутрисферных комплексов, в результате чего образуются соединения, в которых осуществляется координация бороводородного аниона к атому металла, как с сохранением исходного каркаса, так и с раскрытием полиэдра и образованием металлоборановых кластеров. Причем взаимодействия такого типа известны в основном для *нидо*- и *арадно*-боранов, как более реакционноспособных реагентов по сравнению с *клатро*-системами. Наибольший интерес в этой области представляет синтез и изучение свойств металлоборанов с числом вершин 7, 8, 9, так называемых металлоборановых кластеров с промежуточным числом вершин, так как эта область химии до сих пор практически не исследована. Получение и изучение таких металлоборанов позволит еще дальше продвинуться на пути к пониманию природы химической связи в гетероборановых кластерах.

Цель работы - исследование способности полиэдрических боро-

водородных анионов вступать в различные внутрисферные взаимодействия с металлами, с образованием координационных соединений, в которых как сохраняется геометрия исходных борановых каркасов, так и происходят ее изменения, связанные с внедрением металлических атомов. Синтез таких соединений, выделение и изучение их строения и свойств. Сравнительная характеристика способности к координации анионов $B_6H_6^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ в полученных соединениях.

Научная новизна работы. Показано, что полиэдрические боро-водородные анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_6H_7^-$ способны вступать в реакции полиэдрического расширения и являются удобным строительным блоком для синтеза металлоборанов с числом вершин 7, 8, 9. Синтезированы новые металлоборановые анионы $[(C_5H_5)NiB_6H_6]^-$ и $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$. Первый из них - является первым семивершинным металлобораном с одним атомом металла в осто-ве, а анион $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$ - первый девятивершинный металлоборан, имеющий базовую для девятивершинника *κ*-структуру. Он также является первым примером металлоборана с тремя атомами никеля в осто-ве. Этот девятивершинный кластер интересен и тем, что имея 22 (2л+4) остовных электрона, отвечающих согласно правилу Уэйда *κ*-конфигурации, обладает *κ*-структурой и тем самым относится к немногочисленной группе металлоборанов, имеющих не "Уэйдовское" число электронов. Разработаны методики синтеза и изучены свойства солей этих металлоборанов с щелочными металлами и некоторыми органическими катионами. Выявлено влияние ряда факторов на процесс образования металлоборановых кластеров из анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_6H_7^-$ и показано, что наиболее существенное из них - применение Na/Hg, концентрации и мольные соотношения реагирующих веществ, температура и время синтеза.

Синтезирован ряд координационных соединений свинца $(PbOH)_2B_6H_6$, $Pb(Bipy)B_6H_6$, $Pb(Bipy)_2B_{12}H_{12}$, $Pb(Bipy)(DMF)B_{12}H_{12}$. Изучены

структуры, ИК и УФ спектроскопические характеристики, растворимости в различных растворителях полученных соединений. На основании проведенных исследований установлено уменьшение донорных свойств нитро-анионов в ряду $V_6N_6^{2-} > V_{10}N_{10}^{2-} > V_{12}N_{12}^{2-}$, что согласуется с ранее предложенной концепцией по электронно-донорным свойствам нитро-борановых анионов, на основе данных по их протонированию.

Практическое значение работы. Разработанные методики синтеза новых металлборанов могут служить методической основой для синтеза кластеров с тем же числом вершин, но с другими металлами. Гексаборатный анион предложен в качестве исходного строительного блока для получения металлборанов с числом вершин 7,8,9.

Используемые способы синтеза координационных соединений свинца с внутрисферными борводородными лигандами могут быть применены для получения аналогичных внутрисферных комплексов с другими металлами.

Полученные сведения в целом являются важным вкладом в химию гетероборанов с промежуточным числом вершин (7,8,9) и химию полиэдрических нитро-боратных соединений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на ежегодной конференции научных сотрудников ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН (1991, 1992), на IV и V Всесоюзном совещании по химии неорганических гидридов (Душанбе, 1987, 1991 г.г.), на VI Всесоюзном совещании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1990 г.).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в шести статьях и трех сборниках тезисов докладов на Всесоюзных совещаниях.

Объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть и об-

суждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 73 2 наименований. Работа иллюстрирована 22 таблицами и 37 рисунками, ее объем составляет 166 страниц.

Содержание работы

Первая глава посвящена обзору литературы и отражает современные представления и экспериментальные данные о строении, свойствах и особенностях химической связи в координационных соединениях, содержащих различные борановые фрагменты, сведения по их синтезу и свойствам. Литературный материал анализировался с точки зрения рассмотрения боранов как лигандов в комплексах металлов. Борводородные соединения обнаруживают различные способы взаимодействия с центральным атомом - от ионного до ковалентного с образованием многоцентровых связей. Отмечается, что случаи включения полиэдрических борводородных анионов во внутреннюю координационную сферу металлов без разрыва B-B связей крайне редки и заслуживают пристального изучения. В отношении металлоборанов экспериментальные данные систематизировались исходя из общего числа атомов в получаемом кластере. Отмечено, что большая часть металлоборанов получена для открытых (*нидо*-) систем с пятью и десятью атомами бора в остове. Область же металлоборановых кластеров с числом вершин 7, 8, 9 изучена крайне мало, из-за отсутствия удобных исходных борводородных соединений для их синтеза. На основании анализа литературного материала определены задачи настоящего исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены методики синтезов и очистки исходных веществ, методы исследования и анализа полученных соединений; результаты исследования взаимодействия анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_6H_7^-$ с никелеценом. Изложены способы синтеза металлоборановых анионов $[(C_5H_5)NiB_6H_6]^-$ и $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$, как с

катионами щелочных металлов, так и с некоторыми органическими катионами; результаты исследования взаимодействия анионов $B_5H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ с нитратом свинца в присутствии 2,2'-бипиридина и без него. Представлены результаты спектроскопических и структурных исследований.

Третья глава (обсуждение результатов) посвящена обсуждению механизма взаимодействия аниона $B_6H_7^-$ с никелееном, структуры и электронного строения новых металлоборановых кластеров, обсуждению влияния различных факторов на реакции полнэдрического расширения гексаборатного аниона, таких как мольное соотношение и концентрация исходных реагентов, использование амальгамы натрия, температура и время синтеза. В ней также рассмотрены особенности взаимодействия анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ с нитратом свинца и 2,2'-бипиридином. Обсуждены структурные и спектроскопические результаты полученных соединений.

Методы исследования и анализа синтезированных соединений.

Синтез исходных веществ. Состав соединений определяли методом химического анализа. Углерод, водород, азот определяли на СНН-3 анализаторе. Бор определяли в виде борной кислоты алкалиметрическим титрованием с *d*-манитом. Металлы определяли методом атомной абсорбционной спектрофотометрии.

Колебательные спектры твердых образцов в вазелиновом масле записывали на спектрофотометрах "Ur-20" и "Specord 75 IR" в области волновых чисел 400-4000 cm^{-1} . Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре "Specord UV VIS" в области 13000-50000 cm^{-1} . Спектры ^{11}B , 1H ЯМР растворов синтезированных соединений были получены на спектрометре "Bruker AM-300" (внешний стандарт -- эфират трехфтористого бора, рабочая частота -- 60 МГц).

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре

ре "Этраф-Ноннус" (Mo K_{α} -излучение), "Syntex P2₁" (Mo K_{α} -излучение) и САВ-4 (Mo K_{α} -излучение). Восходящую тонкоструйную хроматографию проводили на пластинках с закрепленным слоем силикагеля "Silufol" (Kavalier, ЧССР).

Исходные соединения были синтезированы: гексагидро-κ-озо-гексаборат цезия - по реакции между NaNH_4 и J_2 в диглиме при 100°C с последующим пиролизом смеси при 162°C в течение 5 часов. Тетрабутиламинониевую соль аниона B_6H_7^- получали при добавлении $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ к водному раствору $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$ с последующим подкислением бромистоводородной кислотой. Калиевую, натриевую и литиевую соли получали методом полного обмена. Никелецен был получен при взаимодействии $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со свежеперегнанным циклопентадиеном и гидроксидом калия в смеси 1,2-диметоксизтана и диметилсульфоксида.

Взаимодействие анионов $\text{B}_6\text{H}_5^{2-}$ и B_6H_7^- с никелеценом. На первом этапе исследования стоял вопрос о принципиальной возможности для гексагидро-κ-озо-гексаборатного аниона вступать в реакции полиэдрического расширения с образованием металлоборанов. Изучение взаимодействия между гексаборатами щелочных металлов и $\text{Bu}_4\text{NB}_6\text{H}_7$ никелеценом позволило дать положительный ответ на этот вопрос.

При исследовании взаимодействия нижнего полиэдрического борводородного аниона $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ с никелеценом поначалу использовали соли щелочных металлов Cs, K, Na, Li этого аниона. В качестве растворителей были выбраны ацетонитрил и тетрагидрофуран. Реакции велись как при комнатной температуре так и при температуре кипения растворителя. Контроль за ходом реакции осуществляли методами ТСХ, ^{11}B ЯМР и ИК спектроскопии. Установлено, что при комнатной температуре гексаборатный анион и никелецен не реагируют, а при температуре кипения растворителей происходит реакция полиэдрического расширения аниона $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ с образованием металлоборановых со

динений. Причем явно прослеживается тенденция к увеличению выхода образующихся металлоборановых кластеров в ряду используемых анионов $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, что, по-видимому, связано с увеличением растворимости в органических растворителях (ацетонитрил, ГФ, моноглим) в ряду $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6 < \text{K}_2\text{B}_6\text{H}_6 < \text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6 < \text{Li}_2\text{B}_6\text{H}_6$.

Соли же с анионом B_6H_7^- как правило лучше растворимы в органических растворителях. Поэтому этот анион активнее реагирует с NiCr_2 . Наилучшие результаты были получены с тетрабутиламмониевой солью B_6H_7^- .

Установлено, что при взаимодействии с NiCr_2 как $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, так и B_6H_7^- , образуются два металлоборановых аниона $\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiB}_6\text{H}_6\}^-$ и $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{B}_6\text{H}_6\}^-$. Были разработаны методики синтеза и выделения этих анионов с катионами Li^+ , K^+ , Na^+ , Bu_4N^+ , Et_4N^+ и Ph_4P^+ .

Установлено, что молекулярная структура монометаллического продукта $\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiB}_6\text{H}_6\}^-$ представляет собой фигуру с геометрией пентагональной бипирамиды с группой $\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}$ в экваториальном положении. Такое строение согласуется с ^{11}B -ЯМР спектром в ацетоне соединения $\text{Bu}_4\text{N}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiB}_6\text{H}_6\}$, который состоит из трех дублетов с одинаковой интенсивностью 2:2:2 при $\delta = +67,7(140)$; $+14,6(149)$; $+0,6(140)$ м.д. (относительно $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, константы спин-спинового взаимодействия, Гц), которые при подавлении спин-спинового взаимодействия превращаются в синглеты. ^1H -ЯМР спектр этого соединения в *d*-ацетоне состоит из пяти сигналов с отношением интенсивностей 5:8:8:8:12, при $\delta = +5,1$, $+3,5$, $+1,9$, $+1,5$, $+1,0$ м.д. (относительно Me_4Si), которые обусловлены, соответственно, резонансами от протонов циклопентадиенильного кольца и тетрабутиламмониевого катиона.

Структура аниона $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{B}_6\text{H}_6\}^-$ была определена на примере его тетрабутиламмониевой соли. Рентгеноструктурные исследова-

ния монокристалла триметаллического металлоборанового кластера проводились на дифрактометре "Эраф-Ноннус", (MoK_α -излучение).

Оранжево-красные кристаллы пластинчатого или игольчатого габитуса относятся к моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$. Кристаллы неустойчивы на воздухе, поэтому при рентгеноструктурном эксперименте образец покрывался шеллаком.

Расшифровка структуры была осложнена разупорядочением и частным положением структурных единиц. Уточненная в результате структурного анализа (анизотропное приближение, 31 неводородный атом, $R_f=0,095$) формула имеет вид $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{B}_6\text{H}_6]^-$. Катион $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ сохраняет тетраэдрическое строение исходного аналога NH_4^+ . Анион $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{B}_6\text{H}_6]^-$, строение которого изображено на рис.1., имеет аналогию со строением $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$, с учетом замены трех шапочных атомов бора на атомы никеля. Все шесть атомов бора образуют треугольную призму в основании которой расположены три независимых атома бора с длинами связей $\text{B-B} \approx 1,77\text{Å}$, что на $\approx 0,1\text{ Å}$ короче, чем в $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$, а длина ребер призмы $\text{B-B}'$ находится в пределах $1,98(2)-2,04(3)\text{ Å}$, т.е. по сравнению с $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ она увеличена примерно на $0,2\text{ Å}$. Расстояния Ni-B составляют $2,01(2)-2,06(2)\text{ Å}$, т.е. они короче типичных Ni-B связей в металлокарборанах ($2,10-2,15\text{ Å}$), но соответствуют Ni-B связям в $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{CB}_5\text{H}_6]$, $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4\text{B}_4\text{H}_4]$ и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\text{CB}_7\text{H}_8]$. Кроме того синтезированный металлоборан характеризуется наличием трех ромбических плоскостей, которые образуются за счет более длинного расстояния Ni-B по сравнению с расстоянием B-B .

Кроме четырех атомов бора координацию каждого атома никеля дополняет одно циклопентаметиленовое кольцо с расстояниями $\text{Ni-C} = 2,04(1)-2,17(1)\text{ Å}$. Ор-кольца атомов Ni1 и Ni2 упорядочены, расположены симметрично и, возможно, именно это является причиной раз-

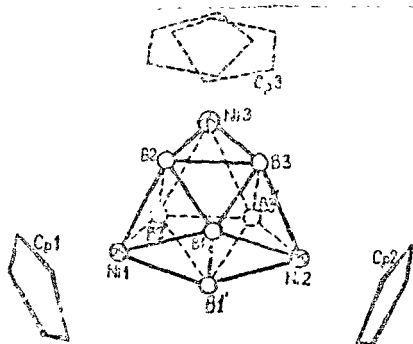


Рис.1. Кристаллическая структура аниона $((C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6)^{-}$

упорядочения по двум позициям Cp-кольца у атома Ni3.

^{11}B -ЯМР спектр этого соединения содержит один дублет при $\delta = +29,1$ м.д. (140 Гц) (относительно $BF_3 \cdot OEt_2$), который при подавлении спин-спинового взаимодействия превращается в синглет. Такой результат согласуется с полной равноценностью шести атомов бора изображенной на рис.1 структуры. В $^1H(^{11}B)$ -ЯМР спектре (в CD_3CN) наблюдается пять полос с отношением интенсивностей 15:6:8:8:12 соответственно при $\delta = +5,1; +4,6; +3,1; +1,6; +1,3; -1,0$ м.д. относительно Me_4Si .

Данный кластер, согласно правилу подсчета скелетных электронов (правилу Уэйда) имеет $22(2n+4)$ остоновых электронов и должен иметь *идо*-структуру. Однако, образование здесь *клязо*-структуры в виде трехшапочной тригональной призмы с числом остоновых электронов $2n+4$ возможно реализуется из-за невырождения граничных орбиталей (НОМО и ЛМО) для трехшапочной призматической структуры. Таким образом присоединение пары электронов к данной структуре не приводит к образованию парамагнитного соединения, склонного к Ян-Теллеровским искажениям. Поэтому в данном случае образуется устойчивая *клязо*-конфигурация с числом остоновых электронов $2n+4$. Однако такую же устойчивую конфигурацию с числом остоновых электронов $2n+4$ должна иметь и *идо*-структура моношапочной конфигурации

антипризмы. Именно такую структуру имеют три известных девятивершинных соединения, имеющих в своем остове четыре атома, донирующих для кластерного связывания три электрона ($[\text{Ni}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{B}_5\text{H}_5]$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_5$ и $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{CB}_5\text{H}_6]$). Общее число остовных электронов в этих кластерах $22(2n+4)$ как и в нашем случае. Очевидно, что энергии этих двух конфигураций (нидо- и клозо-) с числом остовных электронов $2n+4$ близки. В случае соединения $[\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{B}_6\text{H}_6]^-$ более энергетически выгодной оказывается клозо-конфигурация, так как в этой структуре все атомы бора занимают пяти координационные кластерные позиции, а все атомы никеля - четырехкоординационные. Это соответствует правилу "Уильямса", согласно которому более электронодефицитные атомы (B, Co) предпочитают места с наибольшим координационным числом, тогда как более богатые электронами (C, Ni) стремятся занимать места с более низким координационным числом. Нидо-конфигурация уже не будет идеально соответствовать этому правилу, так как ее структура имеет пять четырехкоординационных позиций и четыре пятикоординационных. Два атома бора будут вынуждены занять в этой конфигурации места с более низким координационным числом. Клозо-структура оказывается в этом случае также предпочтительной и с точки зрения более высокой симметрии. В соединениях с четырьмя атомами - трехэлектронными донорами стремящимися занять позиции с наименьшим координационным числом, конфигурация трехшпичной тригональной призмы уже не может идеально удовлетворить эти условия, так как она имеет только три позиции с координационным числом четыре и шесть с координационным числом пять. Отсюда один из атомов, донирующих три электрона (или Ni или C) вынужден будет занять позицию с координационным числом пять. В нидо же структуре, все атомы (или Ni или C) занимают четырехкоординационные позиции, а все атомы бора, за

исключением одного пятия. Видимо такая конфигурация оказывается в этом случае более энергетически выгодной.

Следует подчеркнуть, что в отличие от клосво-структур с $2n+2$ основными электронами, в которых все электроны находятся на связывающих орбиталях, в анионе $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$ лишняя пара электронов занимает несвязывающую орбиталь, понижая тем самым общий порядок скелетного связывания в кластере. Это сопровождается удлинением трех связей В-В, вдоль ребер тригональной призмы, примерно на $0,2 \text{ \AA}$ по сравнению с аналогичными расстояниями в анионе $^3_9H_9^{2-}$.

Исследование влияния различных факторов на скорость реакции аниона $B_6H_7^-$ с никелеценом и выхода образующихся соединений. На основании проведенного ряда экспериментов при различных условиях было установлено, что на ход реакции аниона $B_6H_7^-$ с никелеценом большое влияние оказывает присутствие амальгамы натрия (Na/Hg). В ее отсутствии, образование как моно-, так и триметаллического соединения, идет крайне медленно. Это, по-видимому, связано с наличием седьмого протона в гексаборатном анионе.

Изучение зависимости выходов моно- и триметаллоборанов от времени синтеза показало, что при концентрации $Bu_4NB_6H_7$ 0,25% мольном соотношении реагирующих компонентов 1:3:3 и температуре $92^\circ C$ после 20 часов реакции образование триметаллического кластера замедляется, а величина отношения концентраций $C_{Ni_3B_6} / C_{NiB_6}$ практически далее не изменяется. Следовательно, для увеличения выхода соединения $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$ надо существенно увеличивать концентрации исходных реагентов и поднимать температуру синтеза. Правильность такого вывода была доказана исследованиями, в которых брались разные концентрации исходных реагентов и растворители с более высокими точками кипения. Становится очевидным, что сна-

чала идет образование монометаллического продукта, но уже при достижении незначительной концентрации этого соединения в растворе начинается образование кластера Ni_3B_6 . При комнатной температуре однако вторая реакция идет очень медленно. Увеличение же концентрационных и температурных характеристик увеличивает скорость образования аниона $[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]^-$ и приводит к увеличению его выхода. Следует также подчеркнуть, что при мольных соотношениях исходных реагентов $n_{NiCr_2} / m_{B_6H_7}^- \leq 1$ реакция идет только в направлении образования $Bu_4N[(C_5H_5)_3Ni_3B_6H_6]$, а при мольных соотношениях $n_{NiCr_2} / m_{B_6H_7}^- > 1$ уже идет образование двух металлоборановых продуктов.

На основании проведенных исследований можно предположить следующий механизм взаимодействия $Bu_4NB_6H_7$ и $Ni(C_5H_5)_2$. Сначала на первом этапе идет отщепление седьмого водорода и присоединение одного $NiCr$ фрагмента с образованием семивершинного аниона $[(C_5H_5)NiB_6H_6]^-$ с $16(2n+2)$ валентными электронами, что согласно правилу "Уэлфа" соответствует наблюдаемой клосо-структуре пентагональной бипирамиды. Это взаимодействие идет довольно легко в присутствии Na/Hg и при мольном соотношении исходных $n_{NiCr_2} / m_{B_6H_7}^- > 1$ оно завершается через один два часа даже при комнатной температуре. Далее, по-видимому, идет атака данного семивершинного металлоборана двумя фрагментами $\{NiC_5H_5\}$ по двум граням противоположным первому фрагменту $\{NiC_5H_5\}$. После присоединения этих частей происходит перегруппировка атомов B и Ni и образование девятивершинного полиэдра (рис.1).

Координационные соединения свинца, содержащие анионы $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. В литературе клосо-борводородные системы часто рассматривались только лишь как анионы, неспособные к донорно-акцепторным взаимодействиям, поскольку, в соответствии с классическими

представлениями в их составе нет атомов, способных к донированию электронной пары. Нет также аналогии между ними и ароматическими системами такими как бензол, циклопентадиенил, хотя и их структура содержит делокализованную электронную систему, поскольку сероводородные анионы являются электронодефицитными соединениями. Вместе с тем, проведенные в последнее время исследования по протонированию гидроборановых анионов $B_6H_6^{2-}$ позволяют рассматривать эти системы как модельные с донорно-акцепторным взаимодействием между протоном и мезо-анионом, поскольку присоединение протона трактуется как добавление к системе $B_6H_6^{2-}$ одной свободной $1s$ орбитали, заполняемой за счет донирования на нее электронов остала. Пространственная замкнутость, сравнительно большие геометрические размеры этих анионов и наличие значительного заряда, наряду с вышеизложенными особенностями позволяют характеризовать их как новый и необычный тип лигандов в химии координационных соединений и обуславливают их слабую координационную способность по отношению к переходным металлам. Из-за слабых лигандных свойств мезо-анионов, по сравнению с другими традиционными лигандами и из-за тенденции к окислению при внутрисферном взаимодействии с металлами сильными комплекссообразователями, очень трудно выделить внутрисферные комплексы этих анионов. Поэтому каждый новый пример таких соединений представляет значительный интерес и заслуживает внимательного изучения.

Для случая аниона $B_6H_6^{2-}$ такое соединение было получено при взаимодействии водных растворов гексабората цезия, нитрата свинца и спиртового раствора 2,2'-бипиридила. Оно представляет собой желтое малорастворимое в воде и в органических растворителях соединение состава $Pb(Bipy)B_6H_6$. При хранении в форме порошка, а также при растирании этого соединения в глицерине или воде, наблюдается

переход желтой окраски в красную с сохранением исходного состава.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы желтого цвета были выращены на границе фаз двух растворов: водного раствора нитрата свинца и водно-спиртового раствора, содержащего $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_6$ и 2,2'-бипиридил. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение характеризуется моноклинной сингонией, пр. гр. $P2_1/n$.

Каждый атом свинца (рис. 2) окружен молекулой B_6U , выступающей в роли бидентатного хелатного лиганда (Pb-N 2,584 и 2,613(7) Å), и тремя кристаллографически эквивалентными анионами $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. При этом, один октаэдр $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, расположенный более близко к иону свинца, координируется гранью (Pb-B 2,79-2,93(1) Å). Оба более удаленных боргидридных аниона координируются к иону свинца ребром (Pb-B 3,17-3,91(1) Å). В свою очередь, к каждому октаэдру $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ приближены три иона свинца, один из которых расположен над гранью $\text{B}(1)\text{B}(3)\text{B}(6)$, а два других над прилегающими к этой грани ребрами $\text{B}(3)\text{B}(4)$ и $\text{B}(3)\text{B}(5)$. Расстояния Pb-N (2,56-3,13(9) Å), углы B-N-Pb (79-107(5)°), а также тот факт, что атомы водорода не отклоняются от линии: центр B_6H_6 -B, в сторону атома свинца, свидетельствуют об отсутствии прямых связей Pb-N . Таким образом, связывание боргидридных анионов и ионов свинца осуществляется за счет взаимодействия Pb-B .

Самое короткое расстояние свинец-бор в этом соединении 2,79(1) Å приближается к расстоянию свинец-бор 2,601(9) Å в единственном известном металлокарборане с атомом свинца в остове. Поэтому в данном случае можно говорить о достаточно сильном ковалентном взаимодействии свинец-бор, а рассматриваемую структуру представить построенной из молекул $\text{Pb}(\text{B}_6\text{U})\text{B}_6\text{H}_6$, каждая из которых связана с другими такими же молекулами более слабыми межмолекулярными

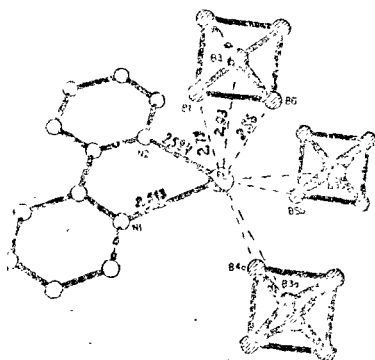


Рис.2. Окружение атома свинца в кристаллической структуре $Pb(Bipy)_2B_{12}H_{12}$

кулярными взаимодействиями с расстояниями свинец-бор $3,17-3,39(1)$ Å.

При взаимодействии водных растворов додекабората цезия, нитрата свинца и спиртового раствора 2,2'-бипиридила образуется бесцветное малорастворимое в воде соединение состава $Pb(Bipy)_2 \cdot B_{12}H_{12}$, хорошо растворимое в ДМФА. В результате рентгеноструктурного исследования найдено, что кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. $C_{2/m}$. Атом свинца, расположенный на кристаллографической оси второго порядка, координирован по хелатному типу двумя кристаллографически эквивалентными молекулами бипиридила ($Pb-N$ $2,517(4)-2,532(4)$ Å), так что угол между средними плоскостями бипиридиловых лигандов составляет $62,1^\circ$ (рис.3). Кроме того, сами молекулы бипиридила искажены таким образом, что угол между плоскостями соседних бипиридилльных колец составляет $13,4^\circ$. Свободные места при атоме свинца занимают два кристаллографически эквивалентных *κ*-додекаборатных аниона ($Pb-B = 3,313(6); 3,459(6); 3,514(6)$ Å). С другой стороны к каждому бипиридилному аниону, расположенному на кристаллографической плоскости симметрии, приближены два иона свинца, которые координируют противоположные грани при одной вершине полиэдра.

При перекристаллизации этого соединения из системы ДМФА/бензол были выращены монокристаллы состава $\text{Pb}(\text{Viu})_2(\text{DMFA})\text{V}_{12}\text{H}_{12}$.

В полученном соединении атом свинца координирован по хелатному типу молекулой бипиридина (расстояния $\text{Pb}-\text{N}(1) = 2,46(2)$; $\text{Pb}-\text{N}(2) = 2,56(2)$ Å; угол $\text{N}(1)-\text{Pb}-\text{N}(2) = 66,8(7)^\circ$) и молекулой диметилформамида с образованием связи $\text{Pb}-\text{O}$ ($2,53(2)$), при этом атом свинца находится в вершине сильно искаженного тетраэдра. Свободные места при атоме свинца занимают как и в первой структуре два кристаллографически эквивалентных боргидридных аниона. Они приближены к нему граями с расстояниями $\text{Pb}-\text{B} = 3,38(3)$; $3,47(3)$; $3,32(3)$ и $3,71(3)$; $3,45(3)$; $3,39(3)$ Å, соответственно.

Из анализа структур бипиридных соединений свинца $\text{Pb}(\text{Viu})_2\text{V}_6\text{H}_6$ (I), $\text{Pb}(\text{Viu})\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ (II), $\text{Pb}(\text{Viu})_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ (III) и $\text{Pb}(\text{Viu})(\text{DMFA})\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ (IV) видно, что в первых двух случаях атом свинца стремится заполнить свою внутреннюю сферу наряду с одной молекулой 2,2'-бипиридила, поллидрическими анионами $\text{V}_6\text{H}_6^{2-}$ и $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, соответственно. Совершенно иная ситуация наблюдается для случая $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Не смотря на то, что соединение (III) было получено в аналогичных условиях и с использованием мольного соотношения 1:1:1, из раствора выделяется только комплекс с двумя молекулами бипиридила. Это говорит о том, что анион $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (в отличие от

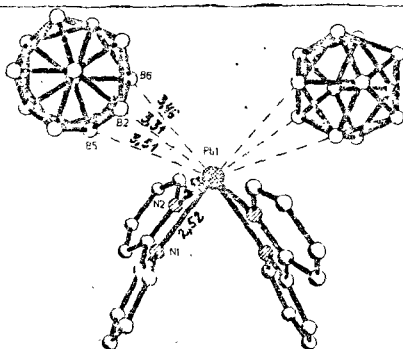


Рис.3. Окружение атома свинца в кристаллической структуре $\text{Pb}(\text{Viu})\text{V}_{12}\text{H}_{12}$

$V_6H_6^{2-}$ и $V_{10}H_{10}^{2-}$) не составляет конкуренции второй молекуле бипиридила (или ДМФА). Этот факт, а также явно прослеживающаяся тенденция к уменьшению межатомных расстояний Pb-V в ряду $V_{12}H_{12}^{2-}$ - $V_{10}H_{10}^{2-}$ - $V_6H_6^{2-}$ (3,31(1); 3,04(1); 2,79(1) Å) свидетельствует о последовательном возрастании ковалентной составляющей в связывании Pb-V. Это объясняется увеличением донорных свойств *κ*-азонов от $V_{12}H_{12}^{2-}$ к $V_6H_6^{2-}$. Особенность аниона $V_6H_6^{2-}$, заключающаяся в его наиболее сильных донорных способностях (в ряду $V_{12}H_{12}^{2-}$ - $V_{10}H_{10}^{2-}$ - $V_6H_6^{2-}$) находит свое отражение и в особенностях его химического поведения при взаимодействии с нитратом свинца в отсутствие 2,2'-бипиридила. При взаимодействии аниона $V_6H_6^{2-}$ с нитратом свинца в воде образуется трудно растворимое соединение $(PbOH)_2 \cdot V_6H_6$. Анионы $V_{10}H_{10}^{2-}$ и $V_{12}H_{12}^{2-}$ в аналогичных условиях таких соединений не образуют. Это объясняется тем, что данные *κ*-азоны по сравнению с гексагидро-*κ*-азо-гексаборатом обладают меньшей донорной способностью, и поэтому не могут конкурировать с молекулами воды.

Для выявления состояния и взаимного влияния компонентов, составляющих синтезированные комплексы было проведено исследование электронных спектров поглощения в УФ области и найдено, что в соединениях $Pb(ViPy)V_6H_6$ (желт. и красн.), $Pb(ViPy)V_{10}H_{10}$ и $(PbOH)_2V_6H_6$ в видимой области спектра наблюдаются полосы поглощения, которые отсутствуют в спектре $Pb(ViPy)_3V_{12}H_{12}$ и в спектрах бипиридилных комплексов свинца, не содержащих бороводородных анионов, например, в $Pb(ViPy)(NO_3)_2$. Это означает, что появление этих полос соответствует переносу заряда между *κ*-азо-бороводородными анионами $V_6H_6^{2-}$ и $V_{10}H_{10}^{2-}$ и катионом свинца.

О состоянии молекулы бипиридила в синтезированных соединениях можно судить по полосам внутримолекулярного переноса заряда типа

$\pi \rightarrow \pi^*$ (I) и $\pi \rightarrow \pi^*$ (II). В некоординированной молекуле бициридила они наблюдаются при 42000 и 40300 см^{-1} . При координации молекулы бициридила, в результате поляризующего влияния центрального атома металла, происходит понижение частот полос внутримолекулярных переносов заряда (см. табл.). Причем в разных соединениях максимум поглощения наблюдается при различных частотах. Это связано с тем, что в результате переноса заряда с борводородного аниона на металл изменяется поляризующее влияние центрального атома на молекулу бициридила. Так в спектрах *κ*-додекаборатного и *κ*-додекаборатного соединений свинца две полосы внутримолекулярных переносов заряда в координированной молекуле бициридила наблюдаются при больших энергиях, чем в соединениях с гексаборатным анионом и примерно в той же области, что и в спектре нитратной соли. Этот факт свидетельствует о меньшем поляризующем действии иона Pb^{2+} на молекулу бициридила в соединениях с $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, связанным с меньшим влиянием этих анионов на ион свинца по сравнению с анионом $\text{V}_6\text{H}_6^{2-}$.

ИК спектроскопическое исследование соединений с анионом $\text{V}_6\text{H}_6^{2-}$ также позволило зафиксировать сильное возмущающее воздействие Pb^{2+} на состояние *κ*-гексаборатного аниона.

Так, в ИК спектрах желтой соли $\text{Pb}(\text{bipy})\text{V}_6\text{H}_6$ полоса валентных колебаний связей В-Н расщепляется и значительно смещается в сторону больших волновых чисел по сравнению с $\nu(\text{ВН})$ в спектре $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{H}_6$. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре красной соли $\text{Pb}(\text{bipy})\text{V}_6\text{H}_6$ и основной соли свинца $[\text{Pb}(\text{ОН})]_2\text{V}_6\text{H}_6$. Для сравнения, в спектре $(\text{Bu}_4\text{N})\text{V}_6\text{H}_7$ наблюдаются аналогичные смещения полос валентных колебаний связей борводород в высокочастотную область относительно $\text{V}_6\text{H}_6^{2-}$. Можно заключить, что характер влияния протона и иона свинца (II) на состояние аниона $\text{V}_6\text{H}_6^{2-}$ подобен. В обоих слу-

Волновые числа полос, ν см⁻¹,
наблюдаемых в электронных спектрах поглощения
κлозо-обратных соединений свинца

Соединение	$\pi \rightarrow \pi^*$ (I)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (II)	$L \rightarrow M$
1 $Cs_2V_6H_6$	-	-	-
2 $Pb(bipy)V_6H_6$ желтая	37500	30500	23000
3 $Pb(bipy)V_6H_6$ красная	37000	30300	19500
4 $[Pb(OH)]_2V_6H_6$	-	-	26800
5 $Pb(bipy)V_{10}H_{10}$	38000	31000, 32400	16000, 18500 20400
6 $Pb(bipy)_2V_{12}H_{12}$	39000	31000, 32200	-
7 $Pb(bipy)(NO_3)_2$	38000	31250, 32200 34000	-
8 $bipy$	42000	40800	

чаях можно говорить о поляризованном действии (протона или иона Pb^{2+}) на анион $V_6H_6^{2-}$. Причем, более сильное поляризующее влияние протона, чем у иона металла, приводит к наибольшему смещению частоты валентных колебаний, $\nu(EN)$, по сравнению со спектрами свинцовых и цезиевой солей аниона $V_6H_6^{2-}$.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие полиэдрических борводородных анионов $V_6H_6^{2-}$ и $V_6H_7^-$ с ипсиленом и установлено, что оба аниона способны вступать в реакцию полиэдрического расширения с образованием металлоборановых кластеров, в результате чего выделены и охарактеризованы новые металлоборановые анионы $[(C_5H_5)Ni(V_6H_6)]^-$ и $[(C_5H_5)_3Ni_3V_6H_6]^-$. Оба кластера представляют собой примеры новых структурных типов семи- и девятивершинных κлозо-металлоборановых

кластеров. На основании проведенного изучения влияния условий на протекание реакции предложен механизм образования металлборановых кластеров из гексаборатного аниона.

2. На основании данных ^{11}B , ^1H ЯМР установлено, что семивершинный металлборан $[(\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{NiB}_6\text{H}_6]^-$ имеет структуру пентагональной бипирамиды с атомом никеля в поясе полиэдра и служит первым примером семивершинного металлборана с одним атомом металла в остове.

3. Строение девятивершинного металлборана, установленное методом рентгеноструктурного анализа, характеризуется *клато*-структурой, аналогичной $\text{B}_9\text{H}_9^{2-}$, но с тремя атомами никеля в шпальных позициях полиэдра, и не подчиняющейся правилу Уэйда. Установлено, что для электрона, лишнего для *клато*-структуры находятся на несвязывающей орбитали, и вызывает удлинение трех связей В-В. Анион $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{B}_6\text{H}_6]^-$ является первым металлборановым кластером с тремя атомами никеля в остове.

4. В результате реакций полиэдрических бороводородных анионов $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ с нитратом свинца в водно-спиртовом растворе и в присутствии лиганда 2,2'-бипиридила были выделены и охарактеризованы следующие соединения: $\text{Pb}(\text{Bipy})\text{B}_6\text{H}_6$, $\text{Pb}(\text{Bipy})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Pb}(\text{Bipy})(\text{ДМФА})\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $[\text{Pb}(\text{OH})]_2\text{B}_6\text{H}_6$. В отличие от соединений никеля образование этих комплексов не сопровождается разрывом В-В связей *клато*-остова и характеризуется наличием прямых контактов свинец-анион. В результате определения кристаллических структур $\text{Pb}(\text{Bipy})\text{B}_6\text{H}_6$, $\text{Pb}(\text{Bipy})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Pb}(\text{Bipy})(\text{ДМФА})\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ установлено, что при переходе от $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ к $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ наблюдается увеличение длин связей Pb-B (3,31(1); 3,04(1); 2,79(1) Å).

5. На основании электронных спектров установлено, что в соединениях свинца с анионами $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в видимой области

спектра наблюдаются полосы переноса заряда с бороводородного аниона на металл. В соединениях с анионом $B_{12}H_{12}^{2-}$ эти полосы отсутствуют. Показано, что на наблюдаемые изменения состояния молекулы бипиридила, выражающиеся в смещении полосы внутримолекулярных переносов заряда, влияет перенос заряда с бороводородного аниона на ион свинца. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о поляризующем влиянии иона свинца на бороводородные анионы, выражающиеся в расщеплении и в смещении в высокочастотную область полосы валентных колебаний связей бор-водород, $\nu(BH)$.

6. На основании структурных и спектроскопических данных свинцовых соединений с анионами $B_6H_6^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ можно сделать вывод, что внутримолекулярное взаимодействие бороводородного аниона с атомом свинца наиболее характерно для $B_6H_6^{2-}$, в меньшей степени для $B_{10}H_{10}^{2-}$ и не характерно вообще для $B_{12}H_{12}^{2-}$ и может служить иллюстрацией различной донорной способности в этом ряду.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Д.М.Виницкий, В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов, К.Н.Марушкин, З.Яноушек, К.Баше, Б.Штибр. Новый металлоборановый анион $[(\eta^5-C_5H_5)NiVB_6H_6]^-$. - Журн.неорган.химии, 1984, Т.29, №7, С.1714.
2. Д.М.Виницкий, В.Л.Лагун, Е.А.Малинина, К.А.Солнцев. Гравиметрическое определение гексагидро-клого-гексаборатного аниона $B_6H_6^{2-}$. - Журн. аналит. химии, 1984, Т.39, №10, С.1897.
3. Д.М.Виницкий, В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Разделение анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ в виде тетрабутиламмониевых солей. - Журн. неорган. химии, 1984, Т.29, №7, С.1884.
4. Д.М.Виницкий, В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Синтез и физико-химические свойства нового полиэдрического бороводородного аниона $B_6H_7^-$. - Координационная химия, 1985, Т.11, №11, С.1504.

5. Д.М.Виницкий, В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Получение безводного клозо-гексабората натрия. - Журн.неорганической химии, 1985, Т.30, №7, С.1915.
6. В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Изучение взаимодействия солей клозо-гексаборатного аниона с никелёценом. - Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии неорганических гидридов. Душанбе. 1987. С.22.
7. В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, А.Н.Жияев, И.В.Кузьменко, Н.Т.Кузнецов. Изучение взаимодействия полиэдрических бороводородных анионов с биядерными комплексами родия (II) с помощью ^{11}B , ^1H ЯМР спектроскопии. - Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания "Спектроскопия координационных соединений". Краснодар. 1990. С.200.
8. В.Л.Лагун, К.А.Солнцев, А.М.Орлова, Н.Т.Кузнецов. Использование ^{11}B и ^1H ЯМР спектроскопии при исследовании взаимодействия $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ и B_6H_7^- анионов с никелёценом. - Там же. С.201.
9. В.Л.Лагун, А.М.Орлова, С.Б.Кацер, Т.В.Резцова, Л.В.Гоева, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Взаимодействие гексагидро-клозо-гексаборатного аниона с соединениями свинца. - Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии гидридов. Душанбе. 1991.
10. В.Л.Лагун, А.М.Орлова, К.А.Солнцев, В.И.Пономарев, Т.В.Резцова, Н.Т.Кузнецов. Новые клозо-металлобораны на основе гексагидро-клозо-гексаборатного аниона. - Там же. С.17.
11. В.Л.Лагун, С.Б.Кацер, Е.А.Малинина, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Синтез и кристаллическая структура $\text{Pb}(\text{B}_6\text{H}_6)\text{V}_{12}\text{H}_{12}\cdot 2\text{DMF}$. - Там же. С.14.
12. В.Л.Лагун, С.Б.Кацер, А.М.Орлова, Т.В.Резцова, Л.В.Гоева, К.А.Солнцев, Н.Т.Кузнецов. Взаимодействие гексагидро-клозо-гексабората (2-) с соединениями свинца. - Координационная химия, 1992, Т.18, №4, С.365.