

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.4

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II)  
С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА:  
КЛАССИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СИЛЫ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ–БОРНЫЙ ФРАГМЕНТ, АНАЛИЗ  
СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. Е. Короленко<sup>а</sup>, \*, В. В. Авдеева<sup>а</sup>, Е. А. Малинина<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

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

\*e-mail: korolenko0110@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Обобщены и систематизированы имеющиеся на данный момент сведения о синтезе и строении комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ), их замещенными производными, а также с аналогами – карборанами и металлоборанами в присутствии конкурентоспособных органических лигандов. Обсуждается синтез и особенности строения полученных соединений, изомерный состав соединений, влияние условий проведения реакций на состав и строение конечных продуктов. Приводится классификация соединений в зависимости от силы взаимодействия металл–борный остов.

*Ключевые слова:* комплексообразование, *клозо*-декаборатный анион, *клозо*-додекаборатный анион

DOI: 10.31857/S0044457X2109004X

ВВЕДЕНИЕ

Атомы бора образуют большое число разнообразных по составу и строению комплексных соединений с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ). В первую очередь это касается металлов, которые являются “мягкими” кислотами по Пирсону, таких как медь(I), серебро(I), свинец(II) [1–8], тогда как в случае металлов, которые являются “жесткими” кислотами (Fe(III), Co(III)), кластерные анионы бора восстанавливают металлы до более низких степеней окисления (Fe(II), Co(II)) и выступают в качестве противоионов [9, 10].

Комплексные соединения металлов, занимающих промежуточное положение между “жесткими” и “мягкими” кислотами по Пирсону, широко и систематически не исследовались. В литературе имеются разрозненные сведения о комплексообразовании Zn(II) и Cd(II) в присутствии кластерных анионов бора. Остаются малоизученными реакционная способность и способ координации *клозо*-бороводородных анионов, изомерный состав, поведение кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) в присутствии конкурентоспособных органических лигандов, наличие

вторичных взаимодействий в комплексах с окружающими электроположительными атомами. Между тем среди физико-химических параметров, влияющих на ход реакций комплексообразования, следует подчеркнуть варьирование условий реакций: природы растворителя, температуры процесса, порядка смешивания реагентов, соотношения компонентов реакций и др.). Указанные характеристики способны оказывать влияние на ход сопутствующих реакций и строение конечных координационных соединений.

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы имеющиеся сведения о синтезе и строении комплексных соединений металлов-кислот промежуточной группы по Пирсону на примере Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора и их производными в присутствии конкурентоспособных органических лигандов. Имеющийся в настоящее время материал проанализирован с позиции силы взаимодействия металл–борный остов. Необходимо отметить, что предложенная в обзоре систематизация в силу сложного строения обсуждаемых в работе координационных соединений носит условный характер.

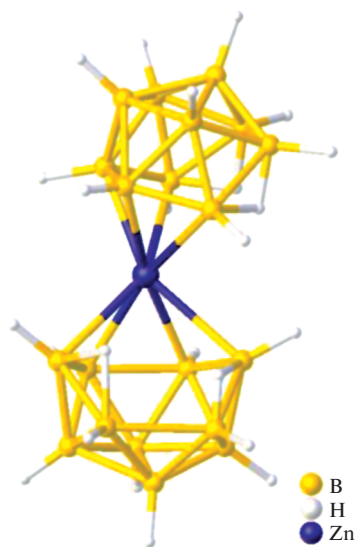


Рис. 1. Строение аниона  $[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$ .

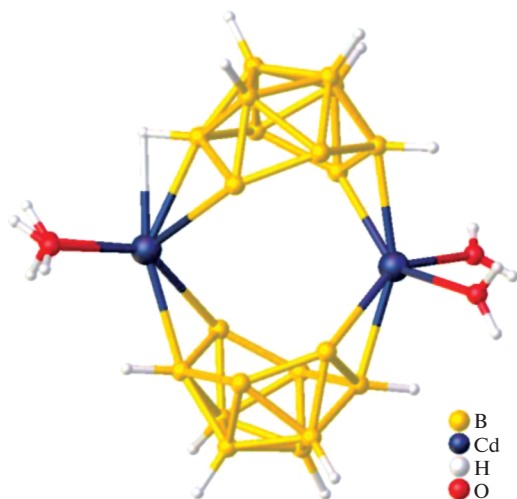


Рис. 2. Структура комплекса  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$ .

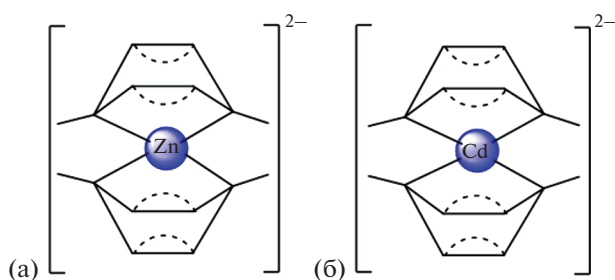


Рис. 3. Топология комплексных анионов  $[\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  (а),  $[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  (б).

## СОЕДИНЕНИЯ, В КОТОРЫХ МЕТАЛЛ ЯВЛЯЕТСЯ СОСТАВНОЙ ЧАСТЬЮ МЕТАЛЛОБОРАНОвого ИЛИ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОвого Остова

Одними из первых соединений подобного рода, которые стали известны еще в 1960-е гг., являются молекулярные комплексы общей формулы  $[\text{L}_2\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  ( $\text{L}$  – эфирный растворитель,  $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$  [11],  $\text{Cd}(\text{II})$  [12]), содержащие *нидо*-борводородный анион. Указанные соединения образуются при взаимодействии цинкорганических и кадмийорганических соединений типа  $\text{Et}_2\text{Zn}$  или  $\text{Et}_2\text{Cd}$  с декабораном в диэтиловом эфире при комнатной температуре. Дальнейшая ионизация полученных соединений в водных или спиртовых растворах приводит к выделению дианионов  $[\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$ , где  $\text{M} = \text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ . Идентификация топологии данных соединений проводилась на основании ИК-, УФ- и ЯМР-спектров. Следует отметить, что данные комплексные соединения являются первыми примерами молекул, содержащих прямые связи  $\text{Zn}-\text{B}$  и  $\text{Cd}-\text{B}$ .

Спустя 10 лет Гринвуд с соавт. определили структуры комплексных соединений  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  [13] и  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  [14]. Согласно данным РСА, в комплексе  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  два аналогичных кластера можно рассматривать как бидентатный лиганд  $(\text{B}_{10}\text{H}_{12})^{2-}$ , координированный атомом  $\text{Zn}(\text{II})$  (рис. 1).

В димере  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]_2$  каждый атом кадмия(II) связан с двумя ионами  $(\text{B}_{10}\text{H}_{12})^{2-}$  трехцентровыми связями. Координационное окружение каждого атома кадмия(II) дополняется двумя эфирными лигандами (рис. 2). Два аниона  $(\text{B}_{10}\text{H}_{12})^{2-}$  выступают в качестве мостиков между двумя атомами металла, поэтому можно считать, что данное соединение получено из декаборана путем замены двух мостиковых атомов водорода на атомы кадмия(II). Топология комплексных анионов  $[\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  (а),  $[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$  (б) (рис. 3).

Еще один пример металлоборана, в котором два борных кластера связаны одним атомом металла – атомом кадмия(II) – описан в работе [15]. Комплекс  $[\text{K}(18\text{-краун-6})]_2[\text{Cd}(\text{B}_9\text{H}_{13})_2]$  получен при добавлении суспензии  $\text{CdCl}_2$  в THF к раствору  $\text{K}_2(\text{B}_9\text{H}_{13})$  в том же растворителе при  $-78^\circ\text{C}$  с последующим добавлением 18-краун-6 и диэтилового эфира. Методом РСА установлено, что два *нидо*-6-кадмийдекаборановых кластера объединены общим атомом кадмия(II) (рис. 4). Данная структура интересна тем, что в ней проявляется нетипичная для *нидо*-6-металлдекаборанов асимметрия, обусловленная тем, что расстояния  $\text{Cd}-\text{B}$  неэквивалентны ( $\text{Cd}(1)-\text{B}(2, 12) = 2.287 \text{ \AA}$ , а  $\text{Cd}(1)-\text{B}(5, 7, 15, 17) = 2.581 \text{ \AA}$ ).

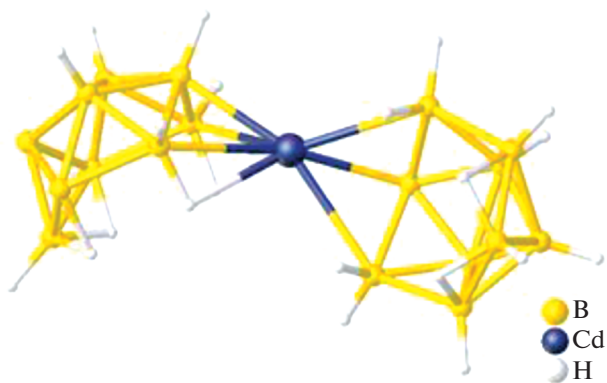


Рис. 4. Структура аниона  $[\text{Cd}(\text{B}_9\text{H}_{13})_2]^{2-}$ .

Дикарболлилы цинкоцена  $[(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Zn}][(\eta^1\text{-NMe}_2)\text{ZnEt}]_2$  и полуцинкоцена  $[(\eta^3\text{-MeC}_2\text{B}_9\text{H}_9)\text{ZnEt}][(\eta^1\text{-NBn}_2)\text{ZnEt}]$ , содержащие катионные N-координированные фрагменты этилцинка, получены при взаимодействии дикарболлиламиновых лигандов с тремя эквивалентами  $\text{ZnEt}_2$  в толуоле [16]. Согласно данным РСА, в дикарболлиле цинкоцена атом  $\text{Zn1}$  располагается в кристаллографическом инверсионном центре, координационное окружение цинка(II) является октаэдрическим по отношению к плоскости  $\text{C}_2\text{B}_3$  карболлидного лиганда ( $\text{Zn1-C}_2\text{B}_3 = 1.656 \text{ \AA}$ ) (рис. 5). Лиганд  $\text{C}_2\text{B}_3$  несимметрично координирован атомом  $\text{Zn1}$  с короткими расстояниями  $\text{Zn-B}$ , но длинными расстояниями  $\text{Zn-C}$ .

Кристаллографический анализ полуцинкоцена показал, что атом  $\text{Zn1}$  занимает апикальную вершину икосаэдра (рис. 6), а также участвует в  $\pi$ -координации с дикарболлидными кольцами. Как и в случае цинкоцена, проявляется заметное удлинение расстояния  $\text{Zn1-C}_2\text{B}_3$  ( $1.616 \text{ \AA}$ ), что указывает на несимметричную связь между атомом  $\text{Zn1}$  и атомами углерода и бора на открытой грани  $\text{C}_2\text{B}_3$ .

#### СОЕДИНЕНИЯ С $\sigma$ -СВЯЗЬЮ С-М И Sn-Cd

В работе [17] описывается кадмиевое соединение станна-*клизо*-додекабората – универсального лиганда с нуклеофильными свойствами в координационной химии переходных металлов [18]. Комплекс  $[\text{Et}_3\text{NH}]_6[\text{Cd}[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]_4]$  получен при взаимодействии  $\text{CdBr}_2$  с  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  в соотношении 1 : 4 в ацетонитриле. Согласно данным РСА, указанное соединение кристаллизуется в моноклинной пр. гр.  $C2/c$ . Тетраэдрическое координационное окружение атома кадмия(II) слегка искажено, углы  $\text{SnCdSn}$  составляют около  $98.840(11)^\circ$  и  $119.108(6)^\circ$  (рис. 7).

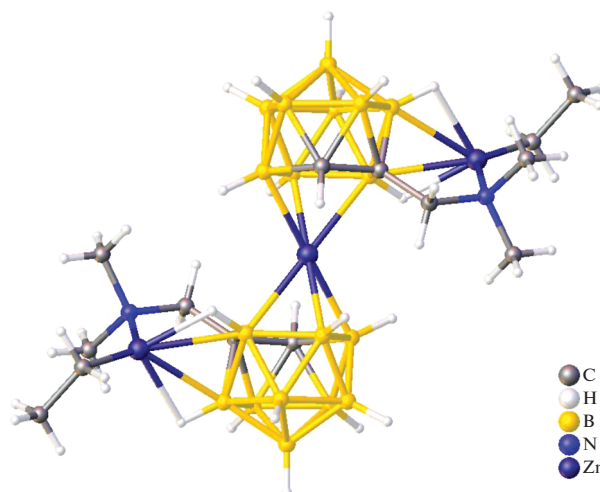


Рис. 5. Структура  $[(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Zn}][(\eta^1\text{-NMe}_2)\text{ZnEt}]_2$ .

Среди большого числа производных борводородных анионов особое место занимают карбораны – борорганические соединения, в которых часть атомов бора заменена на углерод. В работе [19] впервые выделен и полностью охарактеризован дианион  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  в виде цинката  $[\text{ZnCB}_{11}\text{H}_{11}(\text{Me}_3\text{N})\text{Cl}_2(\text{THF})_2\text{Li}]^-$ . Данное соединение получено путем литирования  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$  в диэтиловом эфире с последующим трансметаллированием  $\text{ZnCl}_2$  в смеси диэтилового эфира и тетрагидрофурана при  $20^\circ\text{C}$ . Методом РСА установлено, что данная соль состоит из катиона  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  и карборанилцинкатного аниона. Координационное окружение атома цинка(II) образовано ато-

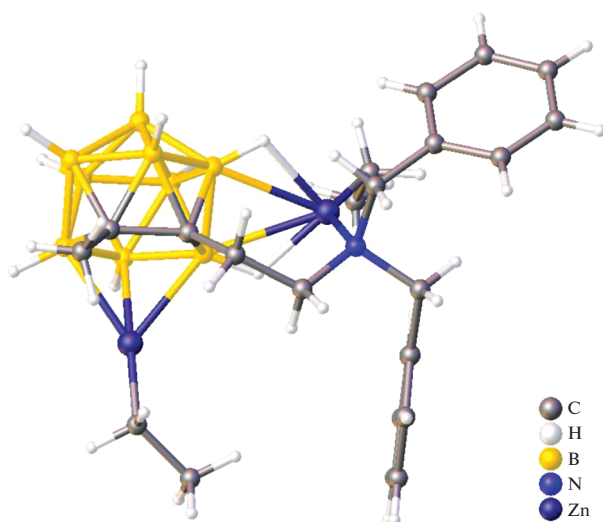


Рис. 6. Структура  $[(\eta^3\text{-MeC}_2\text{B}_9\text{H}_9)\text{ZnEt}][(\eta^1\text{-NBn}_2)\text{ZnEt}]$ .

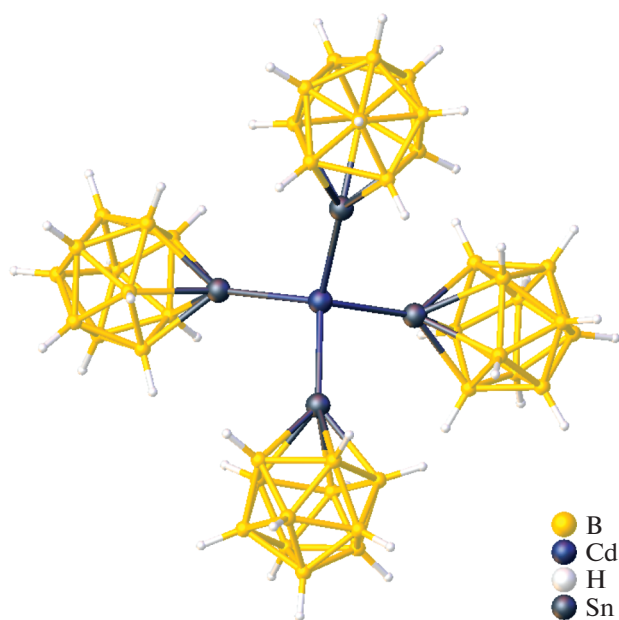


Рис. 7. Строение аниона  $[\text{Cd}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]^{6-}$ .

мом углерода кластера, триметиламиновым лигандом и двумя хлоридами, выполняющими роль мостиковых лигандов по отношению к звену  $\text{Li}(\text{THF})_2$  (рис. 8). Расстояние  $\text{C1}-\text{Zn1}$  составляет  $2.032(7) \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn1}-\text{N1} - 2.094(8) \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn1}-\text{Cl1} - 2.327(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn1}-\text{Cl2} - 2.320(2) \text{ \AA}$ . Использование цинк-связанного карборана сделало возможным эффективное и селективное замещение  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  различными производными для дальнейшего применения.

#### СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНАЦИЕЙ МЕТАЛЛА К БОРНОМУ ОСТОВУ СВЯЗЯМИ B-X (X = H, Cl, S)

Среди комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора, находящимися во внутренней координационной сфере, известен комплекс  $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\text{Cd}[\eta^3-\text{B}_6\text{H}_6]_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [20]. Данное соединение является комплексом "сэндвичевого" типа, в котором атом кадмия(II) координирует два гексагидро-*клозо*-гексаборатных аниона посредством трехцентровых двухэлектронных связей ( $3c2e$ ) (рис. 9).

В работе [21] систематизированы данные о синтезе и строении мооядерных смешанолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с азагетероциклическими лигандами и декагидро-*клозо*-декаборатным анионом, непосредственно координированным атомом металла, общей формулы  $[\text{M}(\text{L})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  ( $\text{L} = \text{Vipy}$  (2,2'-бипиридил),  $\text{Phen}$  (1,10-фенантролин),  $\text{BPA}$  (2,2'-дипиридиламин)). Селективное образование смешанолигандного

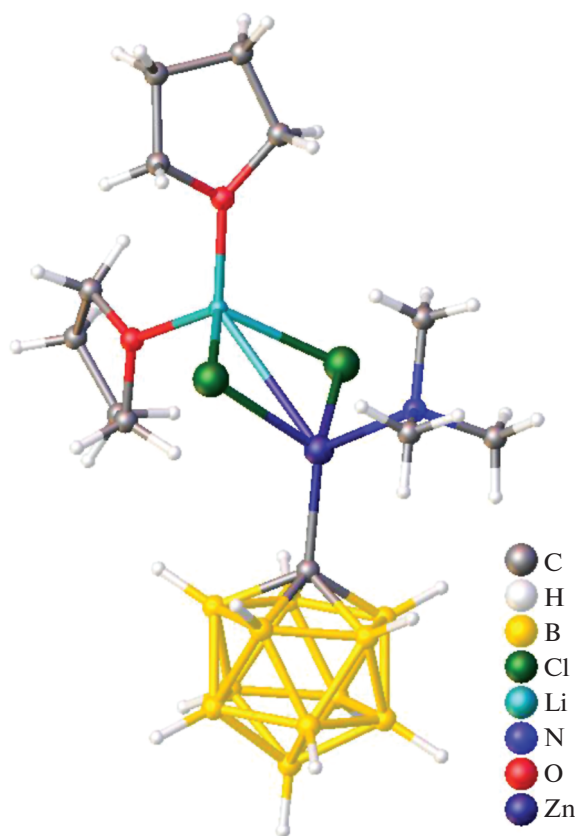


Рис. 8. Строение карборанилцинкатного моноаниона.

комплекса кадмия(II)  $[\text{Cd}(\text{Vipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  наблюдается в  $\text{CH}_3\text{CN}$  или  $\text{DMF}$  при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония независимо от соотноше-

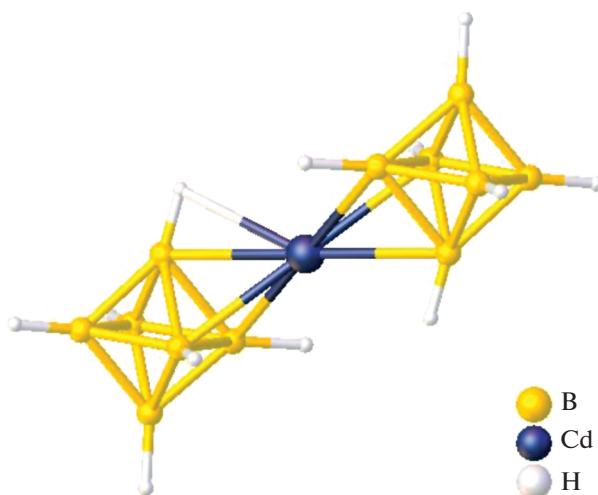


Рис. 9. Структура комплексного аниона  $[\text{Cd}(\eta^3-\text{B}_6\text{H}_6)_2]^{2-}$ .

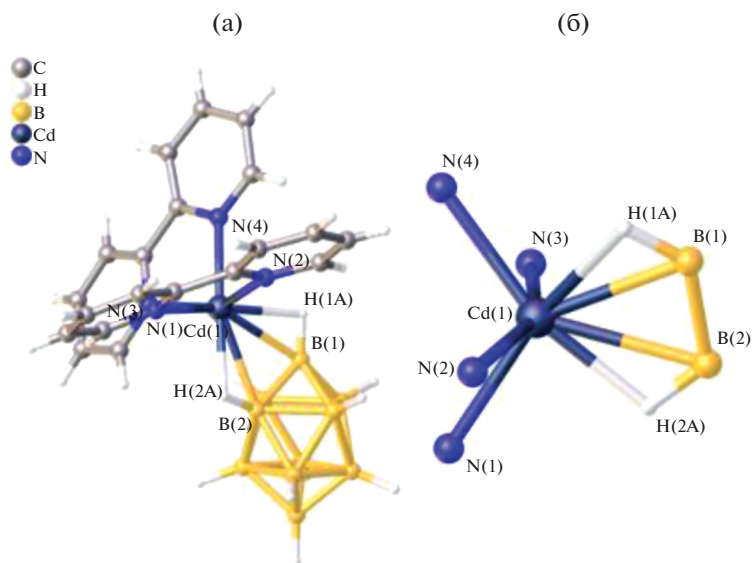


Рис. 10. Структура  $[\text{Cd}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$  (а) и окружение атома  $\text{Cd}(\text{II})$  (б).

ния реагентов  $\text{M} : \text{L}$ . В случае цинка(II) проведение аналогичной реакции комплексообразования в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при соотношении  $\text{M} : \text{L}$ , равном 1 : 1 или 1 : 2, приводит к образованию комплекса  $[\text{Zn}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ .

В структуре  $[\text{Cd}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$  (рис. 10а) атом  $\text{Cd}(\text{II})$  находится в квазиоктаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами  $\text{N}$  двух молекул  $\text{Viру}$ . Анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  координирован апикальным ребром к атому металла за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей  $\text{MNB}$  (рис. 10б). Длины связей  $\text{Cd}-\text{B}(\text{H})$  составляют 2.537(8) и 2.584(8) Å, а длины связей  $\text{Cd}-\text{H}(\text{B})$  – 2.01(2) и 2.19(2) Å. Углы  $\text{CdNB}$  равны  $95^\circ$  и  $103^\circ$ . Длины связей  $\text{Cd}-\text{N}$  в комплексе лежат в диапазоне 2.318(5)–2.343(5) Å. В обсуждаемой структуре наблюдаются слабые межмолекулярные диводородные взаимодействия между анионом  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и лигандом  $\text{Viру}$  (рис. 11). Длина контактов  $\text{H}\dots\text{H}$  лежит в диапазоне 2.34–2.47 Å. Разупорядоченные молекулы растворителя располагаются в каналах, образованных комплексными молекулами (рис. 12).

Ход реакций комплексообразования в присутствии  $\text{Phen}$  принципиально отличается от процессов, рассмотренных выше, и описан в [21]. Так, в случае цинка(II) при проведении реакции комплексообразования из декагидро-*клозо*-декабората триэтиламмония в  $\text{DMF}$  в результате фракционной кристаллизации во времени в качестве второй фракции выделен смешанолигандный комплекс  $[\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ . Образование того же соединения в качестве основного продукта наблюдается в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Использование

в реакции комплексообразования комплекса  $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  в качестве прекурсора независимо от соотношения реагентов  $\text{M} : \text{L}$  также приводит к селективному образованию комплекса  $[\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ .

Авторами [21] установлено, что в случае кадмия(II) на ход реакции комплексообразования помимо природы растворителя существенное влия-

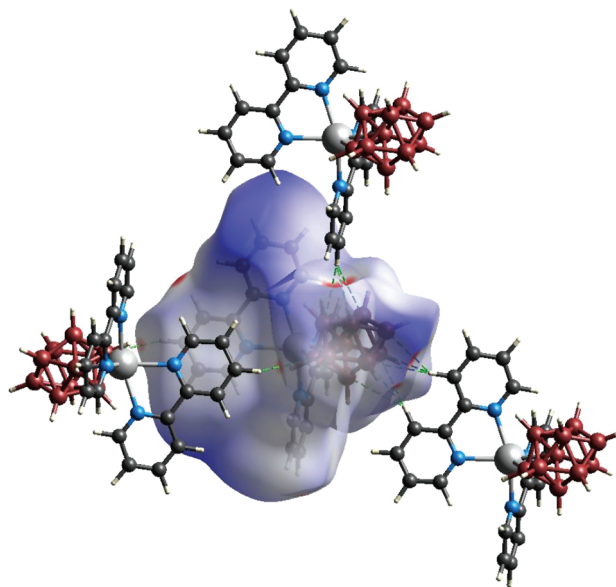


Рис. 11. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{norm}}$ , для визуализации взаимодействий в  $[\text{Cd}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$ . Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия  $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{H}$ – $\text{B}$ .

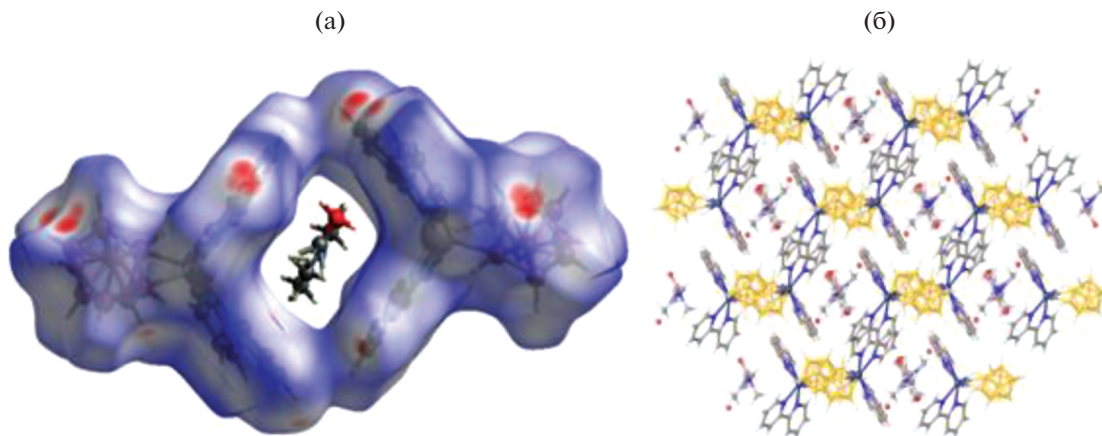


Рис. 12. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{ном}}$  для визуализации пустот в соединении  $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$  (а), кристаллическая упаковка данного комплекса (б).

ние оказывает соотношение реагентов  $\text{Cd} : \text{Phen}$ . Так, в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония в присутствии Phen при соотношении  $\text{M} : \text{L}$ , равном 1 : 2, селективно образуется смешанолигандный комплекс  $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ . Проведение аналогичной реакции при соотношении  $\text{Cd} : \text{Phen} = 1 : 3$  приводит к образованию комплекса  $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  в качестве первой фракции.

В случае ВРА условия образования смешанолигандного комплекса  $[\text{Cd}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  аналогичны описанным для  $\text{Phen}$ , однако комплекс  $[\text{Zn}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  может быть получен только при взаимодействии предварительно полученного прекурсора  $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  с ВРА в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Пригодные для РСА монокристаллы соединения  $[\text{Zn}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  получены из реакционного раствора в результате изотермического упаривания на воздухе. В комплексе  $[\text{Zn}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  (рис. 13а) атом  $\text{Zn}(\text{II})$  находится в квазиоктаэдрическом окружении (рис. 13б), образованном апикальным ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами  $\text{N}$  двух молекул ВРА. Длины связей  $\text{Zn}-\text{B}(\text{H})$  составляют 2.650(2) и 2.743(2) Å, а длины связей  $\text{Zn}-\text{N}(\text{В})$  – 2.07(2) и 2.41(2) Å. Углы  $\text{ZnNB}$  равны 95° и 107°. Длины связей  $\text{Zn}-\text{N}$  в комплексе лежат в диапазоне 2.076(2)–2.079(2) Å. Атомы  $\text{H}$  анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  образуют межмолекулярные контакты (рис. 14) с атомами водорода  $\text{CH}$ - и  $\text{NH}$ -групп ВРА. Длина контактов наиболее сильных взаимодействий  $\text{BH} \dots \text{HN}$  составляет 1.94 и 2.05 Å.

В работе [22] проведено исследование реакции комплексообразования нитрата кадмия(II) с производными бензимидазола  $\text{L}^1 = 1$ -метилбензимидазо-2-ил-метиленилин и  $\text{L}^2$  (1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол). При взаимодействии декагидро-*клозо*-декабората триэтил-

аммония  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , нитрата кадмия(II) и  $\text{L}^2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  образуется смешанолигандный комплекс  $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ . В случае лиганда  $\text{L}^1$  из реакционной смеси одновременно выделены смешанолигандные комплексы 1,2  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$  и 2,6  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  с различным расположением атомов металла вокруг борного кластера, которые разделяли механически. В структурах 1,2 ( $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ , рис. 15а) и 2,6 ( $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ , рис. 15б) атом  $\text{Cd}(\text{II})$  находится в квазиоктаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами  $\text{N}$  двух молекул  $\text{L}^1$ . Анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  координируется атомом металла за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ) (рис. 15в). В комплексе  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$  длины связей  $\text{Cd}-\text{B}(\text{H})$  составляют 2.492(3) и 2.555(3) Å, а в  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  – 2.591(3) Å; расстояния  $\text{Cd}-\text{N}(\text{В})$  в комплексах равны 2.27(3), 2.25(3) и 2.12(3) Å, углы  $\text{CdNB}$  составляют 88.3°, 92.0° и 99.9° соответственно.

Комплексы  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  являются позиционными изомерами, в которых анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  координируется атомом металла апикальным ребром или ребром, соединяющим два экваториальных пояса, соответственно. Схематическое изображение полученных изомеров и нумерация атомов бора в декагидро-*клозо*-декаборатном анионе в соответствии с правилами IUPAC показаны на рис. 16.

В работе [22] описано взаимодействие комплексов-прекурсоров  $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ ) с лигандом  $\text{L}^2$  в ацетонитриле. В ходе реакции выделены смешанолигандные комплексы общей формулы  $[\text{M}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$

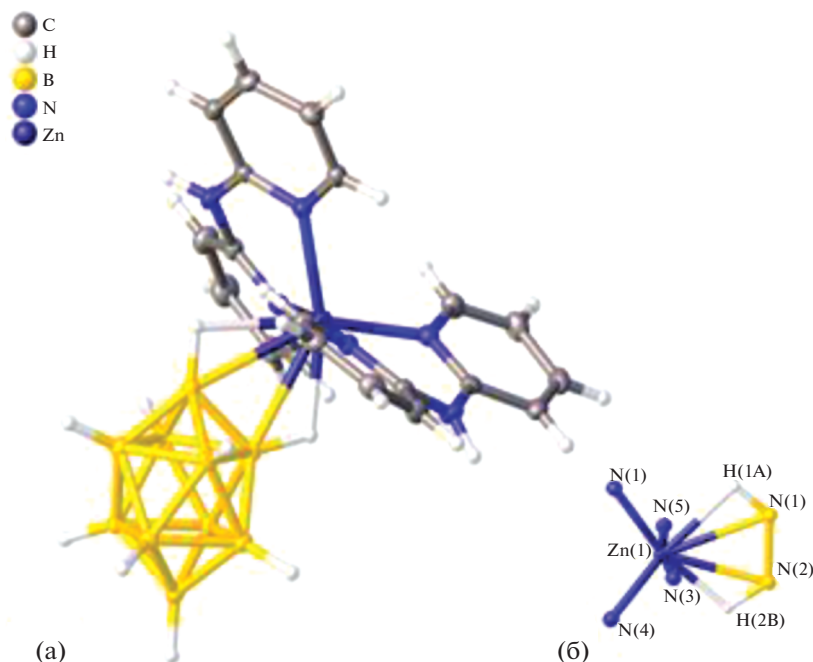


Рис. 13. Структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  (а) и окружение атома  $\text{Zn}(\text{II})$  (б).

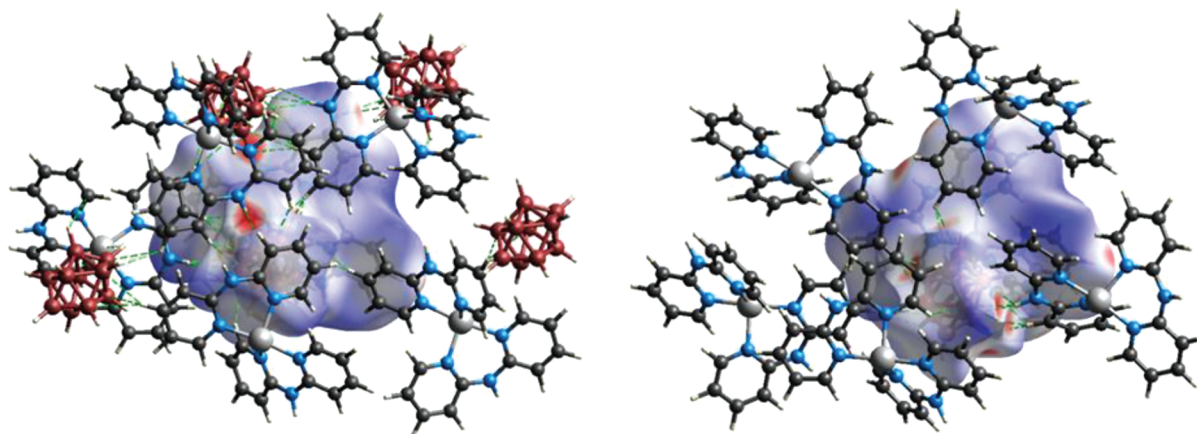
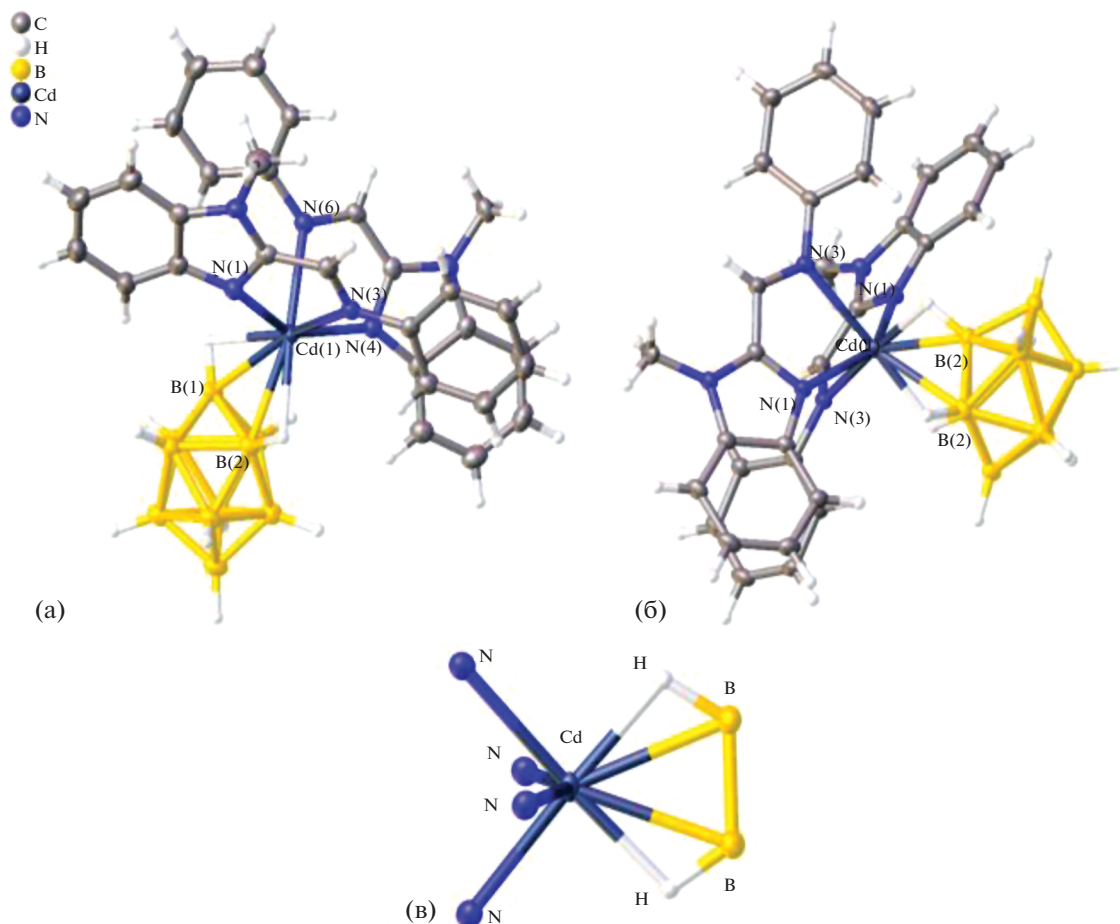


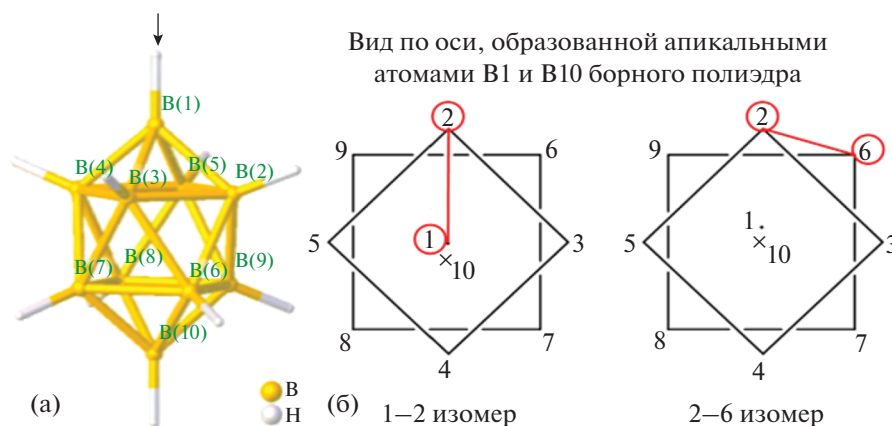
Рис. 14. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{norm}}$  для визуализации взаимодействий в комплексе  $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ . Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\cdots\text{B}$  и  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\cdots\text{B}$ .

( $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ ). На основании данных РФА и ИК-спектроскопии авторы полагают, что полученные комплексы изоструктурны. Согласно данным РСА, для комплекса  $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$  установлено, что анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  координируется атомом металла через апикальное ребро 1–2. Атом  $\text{Cd}(\text{II})$  в комплексе имеет искаженное тетраэдрическое координационное окружение (рис. 17). Углы  $\text{NCdN}$  изменяются в пределах  $92.86(6)^\circ$ – $132.31(6)^\circ$ . Декагидро-κлозо-декаборатный анион  $\eta^2$ -коорди-

нирован атомом металла апикальным ребром  $\text{B}(1)\text{--}\text{B}(2)$ . Длины связей  $\text{Cd}\text{--}\text{B}(1)$  и  $\text{Cd}\text{--}\text{B}(2)$  сильно различаются ( $2.482(2)$  и  $2.730(2)$  Å), поскольку атомы  $\text{B}(1)$  и  $\text{B}(2)$  имеют четыре и пять соседних атома бора в кластере  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . Атомы азота  $\text{N}(14)$  и  $\text{N}(24)$  образуют укороченные межмолекулярные контакты с атомом  $\text{Cd}(\text{II})$  ( $2.71$  и  $2.80$  Å) в направлениях, совпадающих с неподеленными электронными парами атомов азота. Координационное окружение центрального атома авторы рассматривают как  $4 + 2$ . Длины связей



**Рис. 15.** Структура комплексов  $1,2 [Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$  (а) и  $2,6 [Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$  (б) и окружение металла в комплексах (в).

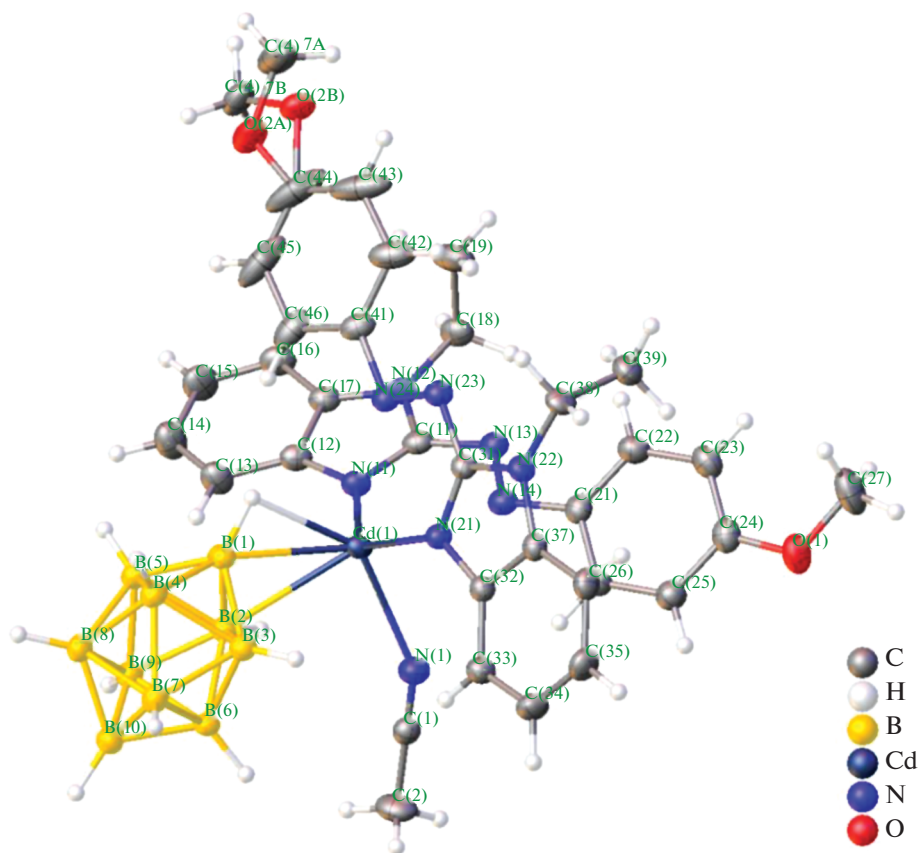


**Рис. 16.** Нумерация атомов бора в 10-вершинном кластере бора согласно правилам IUPAC (а) и схематическое изображение 1–2 и 2–6 позиционных изомеров с апикальной или экваториальной координацией кластера (б).

В–В, образованных апикальными атомами В(1) и В(10), на  $\sim 0.15 \text{ \AA}$  короче длин связей, образованных атомами бора экваториального пояса ( $1.691(3)$ – $1.721(3) \text{ \AA}$  по сравнению с  $1.803(3)$ –

$1.869(3) \text{ \AA}$ ). Интересно, что координация атома Cd(II) не оказывает серьезного влияния на расстояние В(1)–В(2), равное  $1.707(3) \text{ \AA}$ . Тем не менее связи В(1)–Н и В(2)–Н являются самыми




 Рис. 17. Структура комплекса  $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ .

длинными среди связей В–Н (1.14(2) и 1.11(2) Å по сравнению с 1.06(2)–1.10(2) Å).

Первым кристаллографически охарактеризованным бензольным комплексом цинка(II) с производным карборана является комплекс  $[\text{EtZn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{CHVB}_{11}\text{Cl}_{11}]$  [23], полученный путем отщепления β-водорода и сопутствующего отщепления этена от  $\text{Et}_2\text{Zn}$  с помощью третичной соли  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHVB}_{11}\text{Cl}_{11}]$  в смеси бензол/гексан при комнатной температуре в виде бесцветного кристаллического твердого вещества. Согласно данным РСА, структура полученного комплексного соединения состоит из тесной ионной пары, в которой два донорных атома хлора карборанового аниона (один из *meta*-пояса, другой из *para*-положения) и три атома углерода из молекулы бензола  $\eta^3$ -координированы к атому цинка(II) (рис. 18). Полученная ионоподобная частица проявляет каталитическую активность в реакциях гидросилилирования и внутримолекулярного гидроаминирования, с помощью которого авторами [23] был выделен аминный аддукт  $\{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}_3\text{ZnCB}_{11}\text{Cl}_{11}$ , в котором присутствует редкая σ-связь переходный металл–карборан (рис. 19).

В работе [24] описана кристаллическая структура мооядерного комплекса цинка(II) с 1,2-ди-

тиolato-1,2-дикарба-*клозо*-додекабораном. Данное соединение получено при добавлении  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  к суспензии 1,2-(Hs)<sub>2</sub>-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и Phen в дихлорметане с последующим перемешиванием в течение 6 ч в атмосфере сухого азота. Кристаллографический анализ показал, что атом цинка(II) является шестикоординированным: две позиции занимают атомы серы, четыре – атомы азота двух 1,10-фенантролиновых лигандов (рис. 20). Длины связей Zn1–S1 и Zn1–S2 составляют 2.413 и 2.411 Å соответственно, Zn1–N1, Zn1–N2, Zn1–N3 и Zn1–N4 – 2.253, 2.233, 2.235 и 2.223 Å соответственно.

Молекулярная структура димерного комплекса цинка(II) с *нидо*-карборановыми анионами получена в 1998 г. В работе [25] описаны синтез и структурные характеристики комплекса  $[(\text{нидо-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{ZnNMe}_3]_2$ . В данном соединении два фрагмента *нидо*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$  связаны атомами бора *нидо*-карборановых остатков и фрагментами  $\text{Me}_3\text{NZnZnNMe}_3$ , в которых атомы Zn(II) находятся на расстоянии 2.800(1) Å (рис. 21). Атомы бора и цинка(II) связаны в плоскую ромбовидную кольцевую систему  $\text{Zn}_2\text{B}_2$ . Помимо данного кольца координация каждого атома Zn(II) допол-

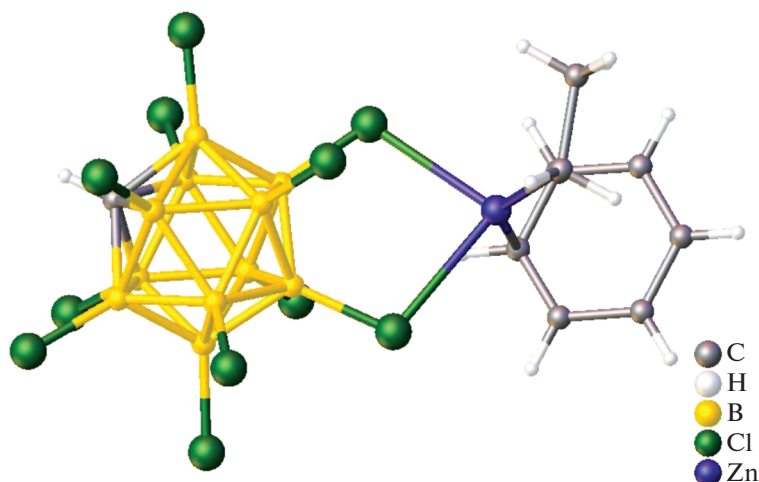


Рис. 18. Строение комплекса  $[\text{EtZn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ .

няется одним лигандом  $\text{NMe}_3$  и взаимодействием двух связей В–Н с каждым атомом металла.

#### СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНАЦИЕЙ МЕТАЛЛА ЧЕРЕЗ ЗАМЕСТИТЕЛЬ БОРНОГО КЛАСТЕРА

В работе [26] описаны структурные характеристики и фотофизические свойства цинкового комплекса с бипиридиновыми производными

*m*-карборана, полученными по реакции Дильса–Альдера между 1,2,4-триазинами и 9-аллил-*m*-карбораном. Монокристаллы комплекса цинка(II) с карборанилметилбипиридином, пригодные для РСА, получены медленным упариванием из насыщенного раствора ацетонитрила. Согласно данным РСА, атом цинка(II) в полученном комплексе имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Бипиридиновый фрагмент является практически плоским, торсионный угол между пиридиновыми кольцами составляет  $1.7^\circ$  (рис. 22).

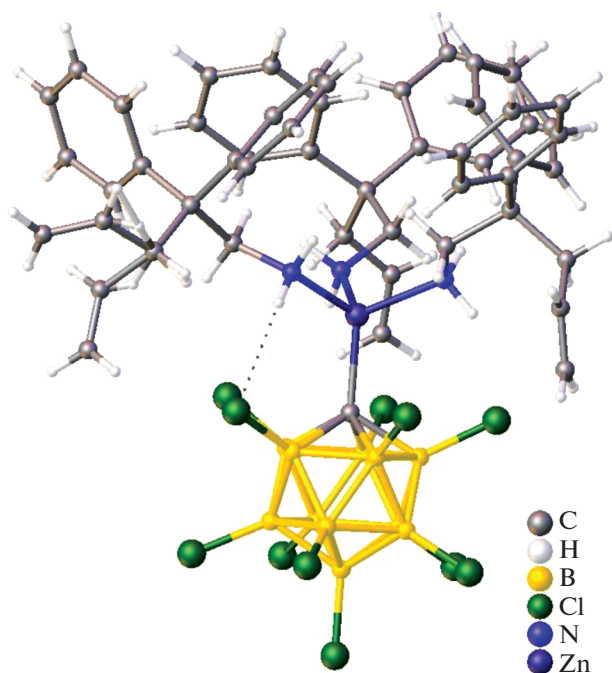


Рис. 19. Строение комплекса  $\{\text{CH}_2\text{CHSCH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}_3\text{ZnCB}_{11}\text{Cl}_{11}$ .

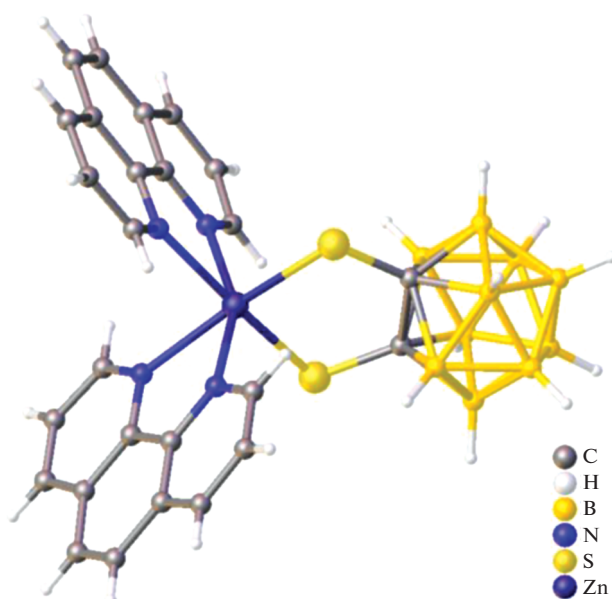


Рис. 20. Структура (1,2-дикарба-κлозо-додекаборан-1,2-дитиолато-κ²S,S')-бис(1,10-фенантролин-κ²N,N') цинка(II).

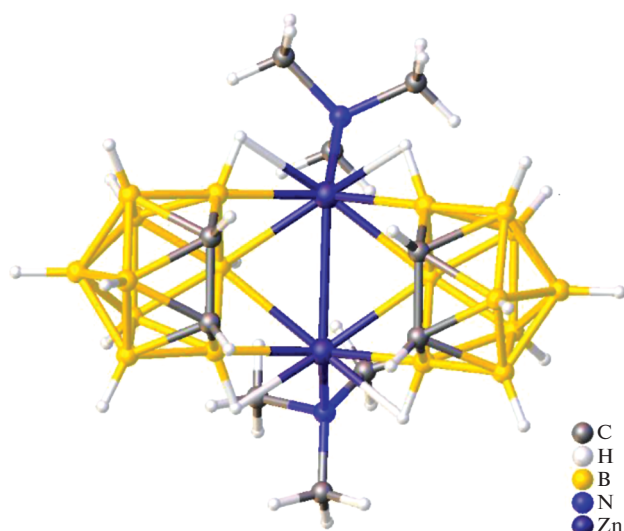


Рис. 21. Строение комплекса  $[(\text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{ZnNMe}_3]_2$ .

В данном соединении присутствуют внутримолекулярные водородные связи C–H...Cl. Авторы отмечают, что именно благодаря образованию комплексов Zn(II) происходит значительное усиление интенсивности флуоресценции 3- и 4-(*m*-карборан-9-илметил)-2,2'-бипиридинов.

При взаимодействии хлорида цинка(II) и 1,2-(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> в хлорметане в атмосфере азота авторами [27] получены монокристаллы ди- $\mu$ -хлоридо-бис[1,2-бис(дициклогексилфосфино)-1,2-дикарба-клого-додекаборана- $\kappa^2\text{P,P}'$ ] цинка(II) (рис. 23).

В работе [28] сообщается о металлорганическом каркасе (MOF), собранном из ионов цинка, 1,4-бензолдикарбоксилата и гидрофобного линкера на основе карборана. Подобная кристаллическая поверхность может переключаться между гидрофобной и супергидрофильной путем химической обработки. Монокристаллы соединения  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-bdc})_2(\mu_2\text{-}o\text{-CB-L})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_2] \cdot 4\text{DMF}$  получены при взаимодействии  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,4-бензолдикарбоксилата (bdc), 1,2-бис{(пиридин-3-ил)метанол}-1,2-дикарба-клого-додекаборана (*o*-CB-L) и 2-метилимидазола в смеси EtOH : DMF (1 : 1) при температуре 85°C в течение 48 ч. Согласно данным PCA, элементарной ячейкой комплекса является тетраэдерный кластер  $[\text{Zn}_4(\text{O})_2(\text{OOC})_4]$ , образованный двумя кристаллографически независимыми ионами Zn1 и Zn2. Оба иона Zn2 октаэдрически координируют две карбоксилатные группы линкеров bdc, один пиридиновый фрагмент  $\mu_2\text{-}o\text{-CB-L}$ , два атома  $\mu_3\text{-O}$  и молекулу DMF (рис. 24). Две карбоксилатные группы линкеров bdc, один пиридиновый фрагмент  $\mu_2\text{-}o\text{-CB-L}$  и атом  $\mu_3\text{-O}$  тетраэдрически координированы к обоим ионам Zn1. Каждая карбоксилатная группа линкера bdc связывает два иона Zn(II) в одном звене  $\text{Zn}_4$ , затем два звена  $\text{Zn}_4$  соединяются, образуя квадратные сеточные слои  $\text{Zn}_4(\text{bdc})_2$ . Данные слои дополнительно соединяются опорными линкерами  $\mu_2\text{-}o\text{-CB-L}$ , создавая трехмерную структуру, содержащую одномерные каналы.

Пористый координационный полимер цинка(II) с производным карборана описан в работе [29]. Комплекс  $[\text{Zn}_4\text{OL}_3(\text{DEF})_3]$  (L = 1,10-ди-

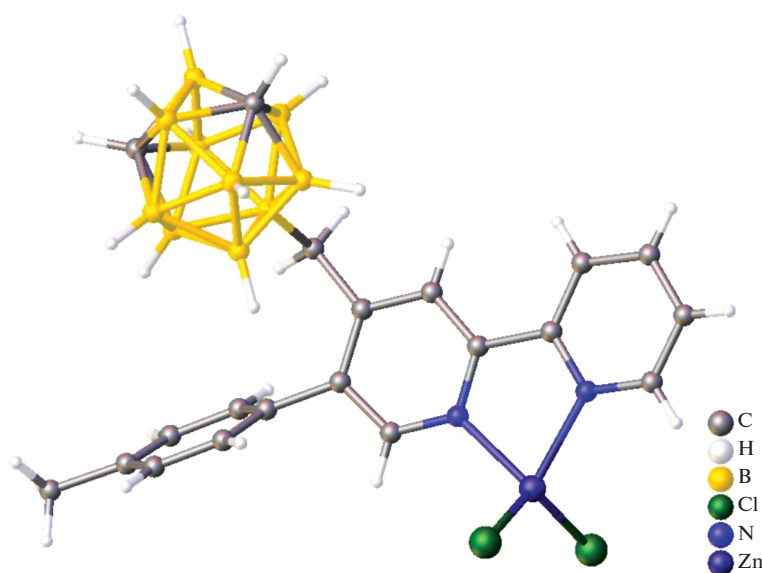


Рис. 22. Строение комплекса цинка(II) с карборанилметилбипиридином.

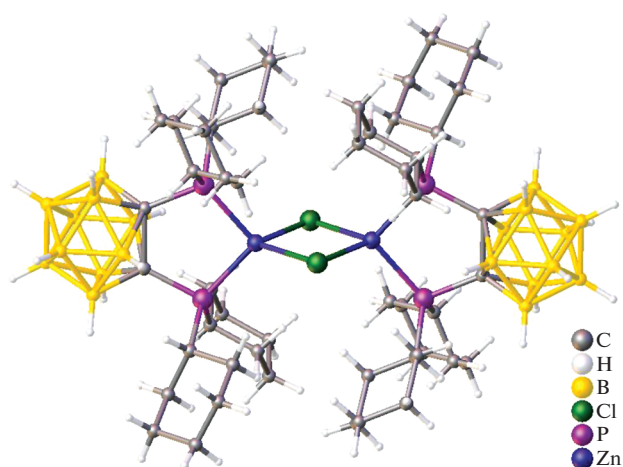


Рис. 23. Строение ди- $\mu$ -хлоридо-*bis*[1,2-*bis*(дициклогексилфосфино)-1,2-дикарба-*κ*-додекаборан- $\kappa^2$ P,P'] цинка(II).

карбокси-1,10-дикарба-*κ*-додекаборан, DEF = N,N-диэтилформамид) (рис. 25) получен путем стандартной сольвотермической реакции в смеси растворителей на основе амида. Аналогично комплексу, описанному в [28], основой построения супрамолекулярной конструкции полученного комплексного соединения является  $[Zn_4O(COO)_6]$ .

В работе [30] описывается MOF на основе комплекса цинка(II) с депротонированной формой 1,12-дигидроксикарбонил-1,12-дикарба-*κ*-додекаборана (*n*-CDC), который может использоваться для целей бор-нейтронозахватной терапии, молекулярной доставки в биомедицине и в качестве молекулярного двигателя. Рентгеноструктурный анализ данного соединения показал, что монокристалл комплекса  $[Zn_3(OH)(n-CDC)_{2,5}(DEF)_4]_n$  состоит из трех ионов цинка(II),

два из которых координируют две молекулы диэтилформамида (DEF), причем каждая в октаэдрической геометрии. Кроме того, один из дикарбоксилатных лигандов связан с цинком(II) только через один атом кислорода. Далее атомы цинка(II) соединяются тройным мостиковым гидроксидным ионом (рис. 26).

Координационные полимеры цинка(II) с 1,7-*bis*{(пиридин-4-ил)метанол}-1,7-дикарба-*κ*-додекабораном (L), 1,3,5-бензолтрикарбоксильной кислотой ( $H_3VTB$ ) и 1,2,4,5-тетраakis(4-карбоксифенил)бензолом ( $H_4TCPB$ ) описаны в работе [31]. Данные соединения получены при взаимодействии нитрата цинка(II) с лигандом L и  $H_3VTB$  или  $H_4TCPB$  в смеси DMF/этанол/ $H_2O$ . Согласно данным PCA, основной строительной единицей комплекса  $[Zn_4(VTB)_2(L)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O \cdot 4DMF$  является кластер  $[Zn_4O_2(COO)_6N_2]$  (рис. 27a), в котором четыре иона Zn(II) связаны шестью лигандами VTB и двумя лигандами L. Атом Zn(1) координирует четыре атома кислорода трех различных лигандов VTB и два атома кислорода двух групп OH. Атом Zn(2) координирует один лиганд L, три атома кислорода трех лигандов VTB, одну группу OH и одну молекулу воды. Металлические центры Zn(3) и Zn(4) координируют два атома кислорода двух лигандов VTB, одну группу OH и один лиганд L в случае Zn(3) или одну молекулу воды в случае Zn(4). В данном комплексе лиганды L соединяют две тетраэдерные частицы Zn(II) с расстоянием N–N 12.20 Å, создавая зигзагообразные цепи (рис. 27б).

Строительной единицей комплекса  $[Zn_2(TCPB)(L)] \cdot 2DMF$  является кластер  $[Zn_2(COO)_4N_2]$  (рис. 28a) [31]. Оба атома Zn(II) координируют четыре атома кислорода четырех разных линкеров TCPB и один атом азота лиганда L с расстоянием Zn–N 2.030(4) Å. В данной струк-

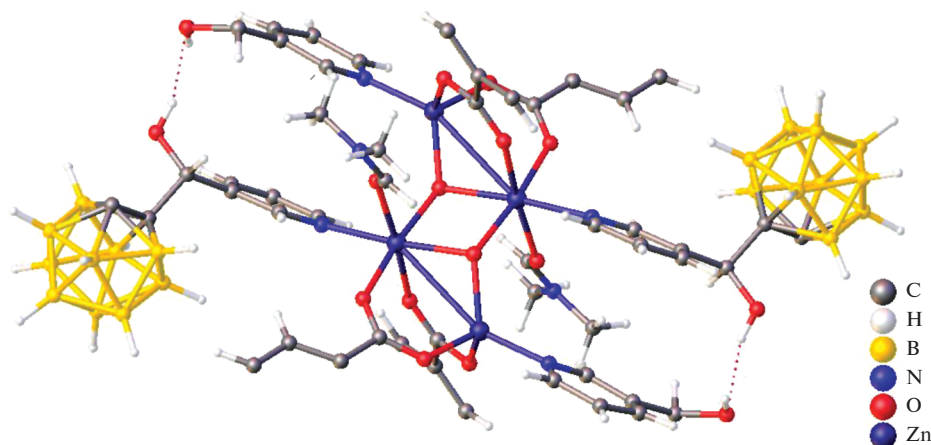


Рис. 24. Строение комплекса  $[Zn_4(\mu_4-bdc)_2(\mu_2-ocSB-L)_2(\mu_3-O)_2-(DMF)_2]$ .

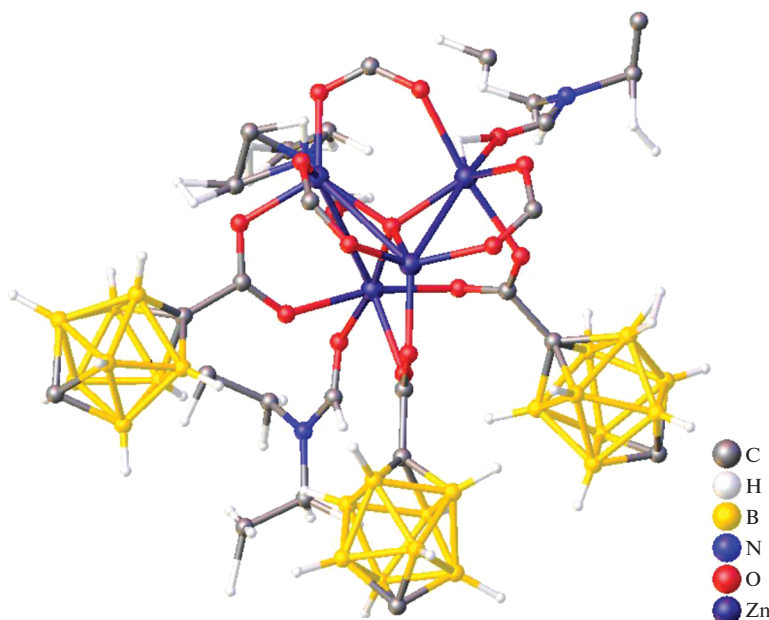


Рис. 25. Структура комплекса  $[Zn_4OL_3(DEF)_3]$ .

туре каждый лиганд ТСРВ полностью депротонирован и бидентатно координирует четыре единицы  $[Zn_2(COO)_4N_2]$ , выполняя роль мостиков и создавая 2D слои (рис. 28б). Эти слои дополнительно пронизываются линкерами L с расстоянием N–N 12.04 Å, в результате чего образуется трехмерный двукратно взаимопроникающий каркас (рис. 28в).

В работе [32] описаны синтез и свойства пористых 2D и 3D открытых металлоорганических каркасных структур (MOF) на основе цинковых солей и производных *n*-карборана, которые потенциально могут использоваться при разделении газов. Оба пористых полимера получены при взаимодействии гексагидрата нитрата цинка(II) с соответствующим производным *n*-карборана в результате сольвотермического синтеза. Кристаллографический анализ показал, что 3D MOF представляет собой открытый каркас с повторяющимися строительными единицами, состоящими из металлических кластеров  $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$  (рис. 29), при этом лиганд соединяет атомы Zn(II). Асимметричная частица 3D MOF состоит из четырех ионов Zn(II), трех лигандов – производных *n*-карборана, двух гидроксильных групп и четырех фрагментов DMF. Один из трех лигандов связывает четыре иона Zn(II) и два соседних кластера  $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$ . Остальные два независимых фрагмента соединяют три металлических центра с двумя соседними узлами  $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$ . Гидроксильные группы соединяют три металлических центра в одном кластере, а молекулы DMF завершают координационную

сферу октаэдрических металлических центров.

В отличие от 3D, 2D цинковый пористый координационный полимер представляет собой каркас, состоящий из одномерных слоев [32]. Данный MOF состоит из двухъядерных кластеров  $[Zn_2(H_2O)(EtOH)]$ , связанных между собой с четырьмя дианионными лигандами с образованием бесконечного 2D слоя (рис. 30). Оба центра Zn(II) являются пентакоординированными в искажен-

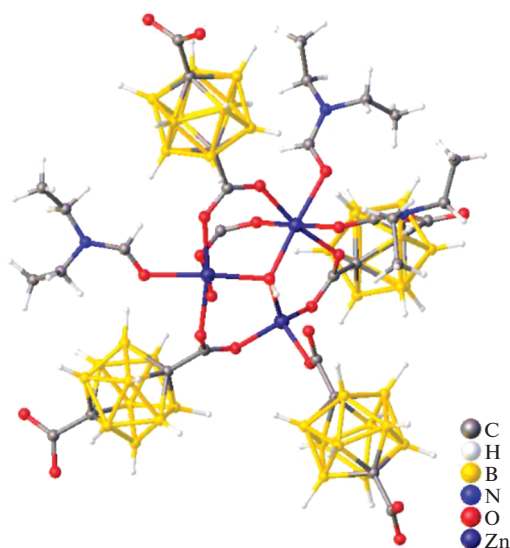


Рис. 26. Строение комплекса  $[Zn_3(OH)(n-CDC)_{2.5}(DEF)_4]_n$ .

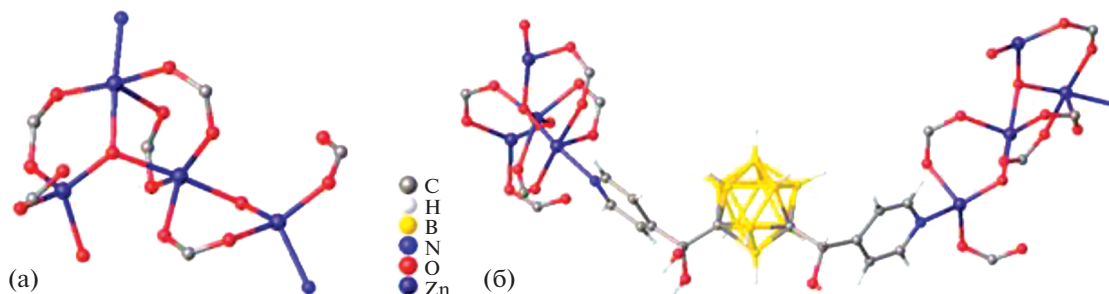


Рис. 27. Координационное окружение Zn(II) в тетраэдрной комплексной частице  $[\text{Zn}_4\text{O}_2(\text{COO})_6\text{N}_2]$  (а), два тетраэдрных атома Zn(II), связанных лигандом L (б).

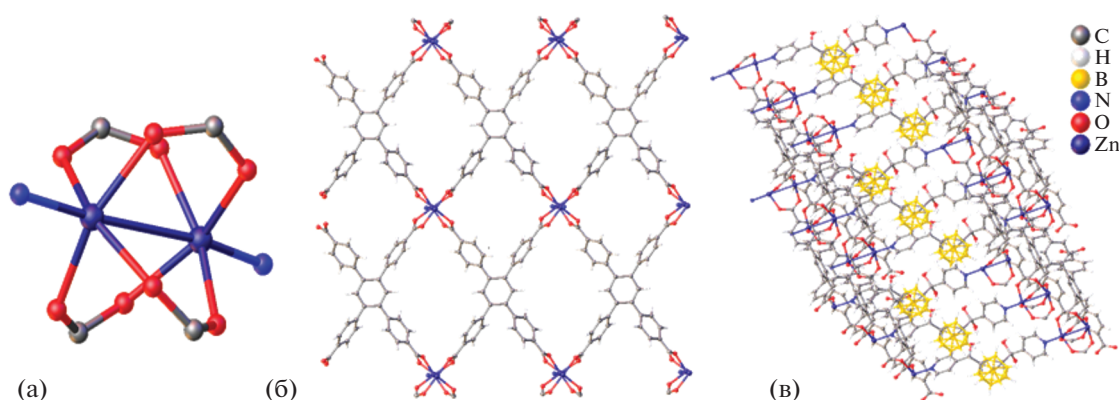


Рис. 28. Строение кластера  $[\text{Zn}_2(\text{COO})_4\text{N}_2]$  (а), 2D слой комплекса  $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{L})]$  (б), трехмерная структура (в).

ной квадратно-пирамидальной геометрии внутри кластера на основе  $\text{Zn}_2$ . Авторы отмечают, что координированные растворители стабилизируют структуру за счет водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Олигомерная соль цинка(II) с *m*-карборандикарбоновой кислотой (МСА), которая выполняет роль тетрадентатного мостикового лиганда, описана в работе [33]. Данное соединение получено при взаимодействии МСА с оксидом цинка(II) в эквимольных соотношениях при перемешивании при  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  в течение 2–6 ч. Монокристаллы комплекса Zn(II) с МСА, пригодные для РСА, получены непосредственно из реакционной смеси. Согласно результатам кристаллографического анализа, данный комплекс представляет собой линейный полимер с бесконечной цепью, в которой фрагменты  $[\text{Zn}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  чередуются с *meta*-карборановыми остовами, ковалентно связанными с карбоксильными группами (рис. 31). Каждый остаток  $\text{OOC}-(m\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{COO}$  представляет собой тетрадентатный лиганд, координирующий четыре катиона металла. Каждый атом металла находится в тетрагонально-пирами-

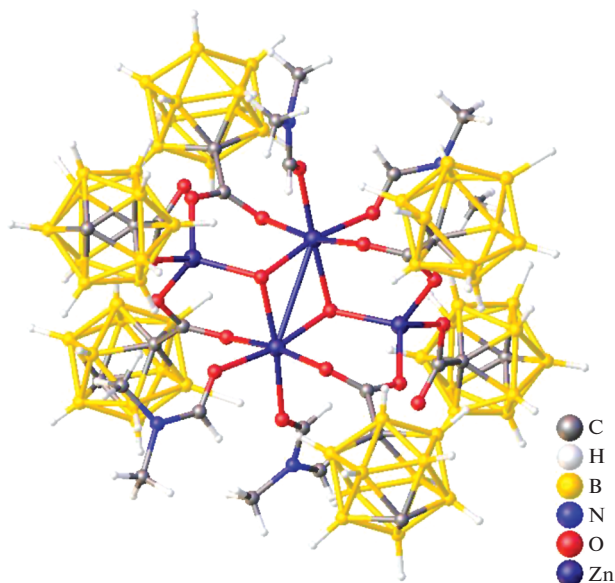


Рис. 29. Структура 3D цинкового пористого координационного полимера.

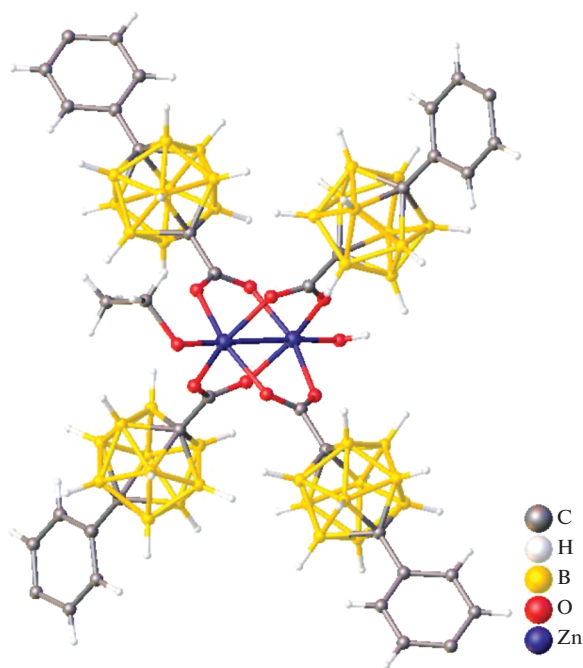


Рис. 30. Структура 2D цинкового пористого координационного полимера.

дальном окружении и координирует четыре различных фрагмента COO и одну молекулу воды. Расстояние между атомами цинка(II) в структуре олигосоли составляет 2.957(1) Å, что соответствует укороченному ван-дер-ваальсовому контакту.

1D координационные полимеры Zn(II) и Cd(II) с карборанилфосфинатным лигандом описаны в работе [34]. Они получены при взаимодействии соли Na[1-OPH(O)-1,7-клозо-

$C_2B_{10}H_{11}$ ] с хлоридом соответствующего металла в метаноле или этаноле. Методом РСА авторам удалось установить структуру 1D координационного полимера кадмия(II) (рис. 32). Каркас данного полимера является строго неорганическим и состоит из атомов Cd(II), карборанилфосфината, хлорида и воды, которые образуют спиральную 1D цепь. В структуре представлены два различных искаженных гексакоординированных иона Cd(II) (Cd(1) и Cd(2)). Атом Cd(1) связан с двумя соседними ионами Cd(2) через два хлоридных и два *син-анти*-карборанилфосфинатных лиганда; два атома кислорода двух лигандов воды завершают октаэдрическую геометрию Cd(1). В свою очередь, атом Cd(2) связан с атомами Cd(1) и Cd(2). Оба атома Cd(2) удерживаются вместе двумя *анти-анти*-карборанилфосфинатными мостиками, а октаэдрическая геометрия Cd(2) завершается двумя лигандами  $H_2O$  и двумя мостиковыми лигандами, через которые Cd(2) связывается с Cd(1), хлоридным лигандом и одним атомом кислорода карборанилфосфинатного лиганда. Расстояние Cd(2)–Cd(2) составляет 5.810 Å, а Cd(2)–Cd(1) – 4.098 Å. Подобное различие авторы связывают с пространственно ограниченной природой хлорлигандных мостиков.

На основании данных физико-химических методов анализа (ESI-MS, ИК-спектроскопия, РФА, ЯМР) авторы предположили, что структура аналогичного 1D координационного полимера цинка(II) аналогична структуре кадмиевого полимера [34].

При взаимодействии хлорида цинка(II) с 1,2-(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$  в этаноле на воздухе авторами [35] получен комплекс цинка(II) с *бис*(фосфорил)-*нидо*-карбораном. Согласно данным РСА,

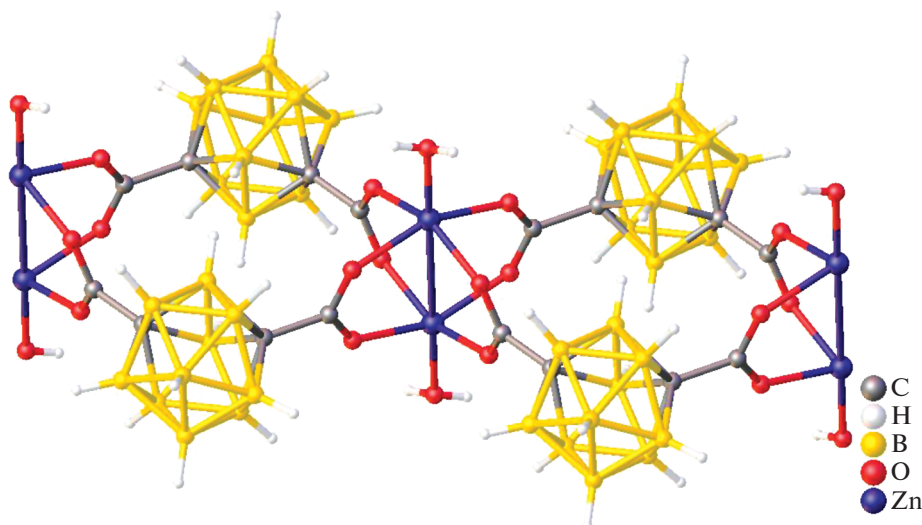


Рис. 31. Строение полимера Zn(II) с МСА.

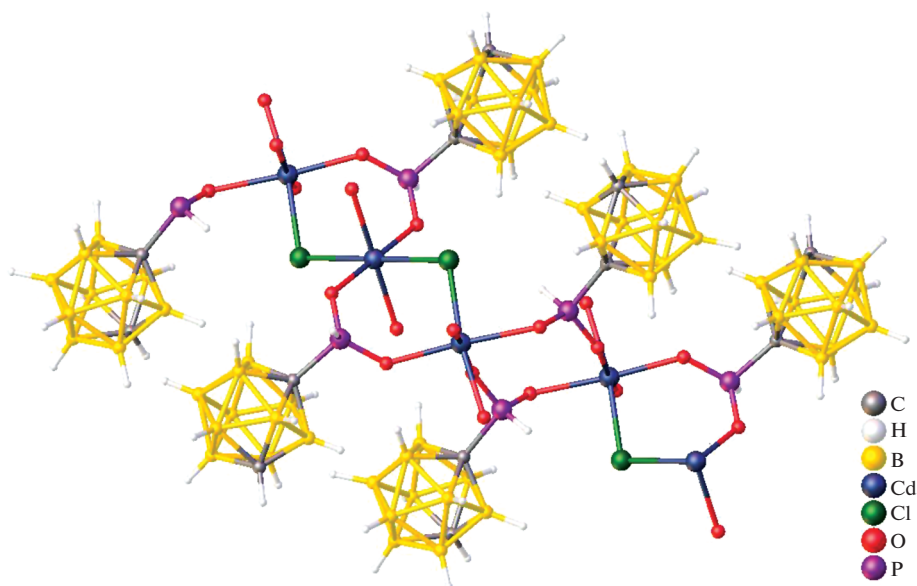


Рис. 32. Структура  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_2(1\text{-OPH}(\text{O})\text{-1,7-клозо-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .

атом  $\text{Zn}(\text{II})$  координирует четыре атома кислорода двух бидентатно координированных лигандов  $[7,8\text{-}(\text{OPh}_2)_2\text{-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ . Два карборановых аниона находятся с противоположных сторон в *транс*-конформации (рис. 33).

В последнее время карборанилзамещенные порфирины признаны в качестве перспективных агентов для бор-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей. В серии работ [36–39] описывается ряд цинковых комплексов различ-

ных производных карборанилпорфиринов. Авторами отмечается, что именно водорастворимые *нидо*-карборанилпорфирины и их цинковые комплексы, полученные из соответствующих высокогидрофобных *клозо*-карборанилпорфиринов, могут доставлять терапевтические концентрации бора в опухолевую ткань с относительно низкой токсичностью. Согласно кристаллографическим данным, во всех полученных структурах макроцикл порфирина является практически плоским; длины связей  $\text{Zn-N}$  находятся в пределах диапазона, типичного для порфиринов цинка(II). Авторы [36–39] сообщают, что структуры цинкпорфиринов обычно либо четырехкоординированные, либо содержат один или два аксиальных лиганда, связанных неподеленной парой азота или кислорода.

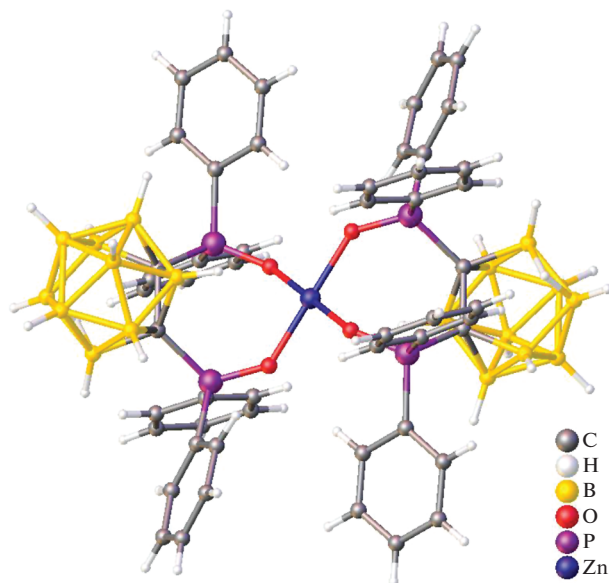


Рис. 33. Строение комплекса  $[\text{Zn}\{7,8\text{-}(\text{OPh}_2)_2\text{-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}_2]$ .

Три порфиринкарборановых органометаллических ансамбля, основанных на комбинации “псевдоароматического” полусэндвичевого комплекса  $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$ , 2-дикарбаклозо-додекаборана и порфириновых лигандов, описаны в работе [40]. Взаимодействие тетра-(4-пиридил)порфирина цинка(II) с четырьмя эквивалентами  $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$  в THF привело к образованию комплекса  $\{(\text{ZnTPyP})[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]_4(\text{THF})_2\}$ , строение которого приведено на рис. 34. Согласно данным РСА, полученный комплекс состоит из четырех фрагментов  $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$ , связанных атомами азота  $\text{ZnTPyP}$ . Авторы отмечают, что особенностью данной структуры является то, что фрагменты  $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$  находятся в комбинации “хвост–хвост”, а не “голова–хвост”, несмотря на



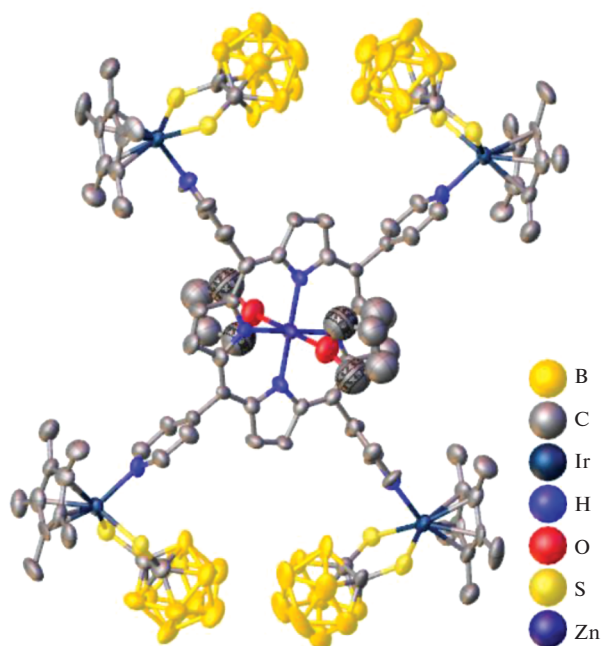


Рис. 34. Молекулярная структура  $\{(ZnTPyP)[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]_4(THF)_2\}$ .

большое стерическое отталкивание между двумя карборановыми лигандами. Две молекулы THF образуют слабые взаимодействия с атомом Zn(II) в центре комплекса через атомы кислорода, длина связи Zn–O составляет 2.436(19) Å. Пары этих

слабых взаимодействий приводят к образованию centrosymmetrically связанных тетрамеров.

При проведении аналогичной реакции комплексообразования с двумя эквивалентами  $[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]$  в  $CHCl_3$  при комнатной температуре образуется полимер  $\{(ZnTPyP)[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]_2 \cdot 6(CHCl_3)\}_n$  [40]. Кристаллографический анализ показал, что в данном соединении присутствуют слоистые структуры с аналогичными строительными блоками с одинаковой последовательностью упаковки. Координационная геометрия вокруг каждого иона цинка октаэдрическая (рис. 35). Экваториальные позиции, расположенные в плоскости порфирина, заняты четырьмя донорными атомами N четырех пиррольных фрагментов порфиринового лиганда ( $Zn-N = 2.048(7)–2.062(7)$  Å). В аксиальных позициях находятся два атома азота пиридинов двух соседних молекул порфина с одинаковыми длинами связей Zn–N, равными 2.489(9) Å. Все соседние порфирины взаимно перпендикулярны друг другу, что приводит к появлению двумерного рисунка, подобного “гребному” колесу. Два металлорганических кластера  $[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]$  расположены на конце “лопасти”.

Авторы отмечают, что фотохимические и фотофизические исследования полученных соединений показывают, что сильная люминесценция порфирина цинка(II) полностью тушится, это может быть связано с внутримолекулярным переносом электрона между порфирином и связыва-

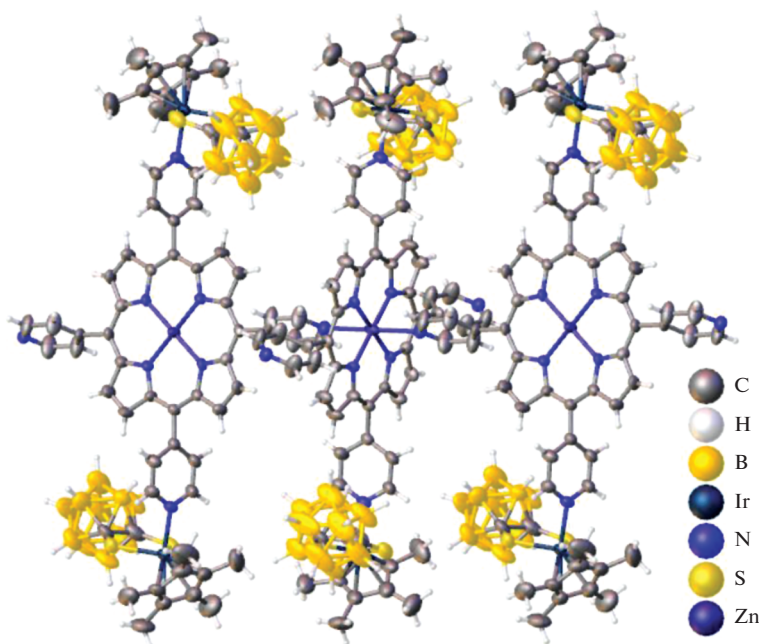


Рис. 35. Молекулярная структура  $\{(ZnTPyP)[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]_n\}$ .

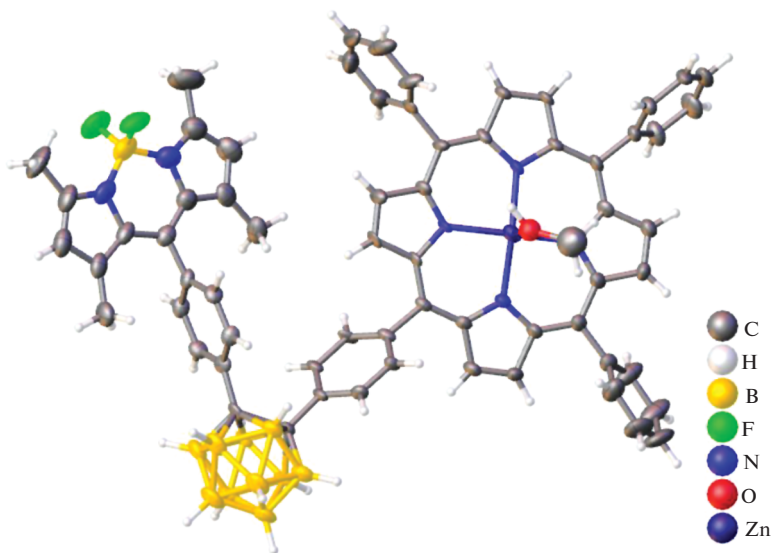


Рис. 36. Молекулярная структура триады порфирина(II)-*o*-карборан-BODIPY.

ющим кластером  $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$  в фотовозбужденном синглетном состоянии [40].

Аналогичное уменьшение интенсивности излучения флуоресценции триады порфирина(II)-*o*-карборан-BODIPY (рис. 36), в которых и порфирин, и BODIPY ковалентно связаны с *o*-карбораном, описано в работе [41]. Авторы связывают подобное явление с тушащим действием самого *o*-карборана. В [41] изучены окислительно-восстановительные свойства данного соединения с помощью циклической вольтамперометрии. Электрохимические свойства показывают, что введение *o*-карборана увеличивает восстановительный потенциал вместе с катодным сдвигом.

#### СОЕДИНЕНИЯ, В КОТОРЫХ БОРНЫЙ КЛАСТЕР НЕ ВХОДИТ В КООРДИНАЦИОННУЮ СФЕРУ МЕТАЛЛА

Для металлов M(II) промежуточной группы по Пирсону получено большое число аквакомплексов с кластерными *клозо*-боратными анионами состава  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_n\text{H}_n] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [42],  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  [43],  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и смешанокатионных аквакомплексов  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [44]. В данных семействах соединений кластерные анионы бора являются противоионами. Катионы переходных металлов имеют октаэдрическое окружение, состоящее из атомов кислорода шести молекул воды. Стабилизация кристаллической решетки соединений происходит благодаря наличию водородных связей B–H...H–O с бороводородными

анионами, находящимися во внешней сфере комплексов.

В работе [45] описаны комплексы состава  $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_n\text{H}_n]$ , где M = Zn(II), Cd(II); solv = DMF, DMSO;  $n = 10, 12$ . Комплексы  $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $[\text{M}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  образуются при взаимодействии *клозо*-боратов алкиламмония с нитратами цинка(II) и кадмия(II) в DMF или DMSO. Комплексы  $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  получены в результате обмена лигандов при перекристаллизации предварительно синтезированных соответствующих гексааквакомплексов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (M = Zn(II), Cd(II)) в DMF.

Согласно данным РСА, соединения  $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  построены из комплексных катионов  $[\text{M}(\text{solv})_6]^{2+}$  и анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  (рис. 37). Координационное октаэдрическое окружение атомов металлов M(II) образовано шестью атомами кислорода соответствующих молекул DMF или DMSO. В структурах  $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  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.

В работе [46] описан твердофазный синтез *трис*-хелатных комплексов цинка(II) и кадмия(II)  $[\text{ML}_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ . В качестве прекурсоров использовали N,N-диметилформамидные комплексы  $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (M = Zn(II), Cd(II)). В результате механоактивации в течение 1 ч 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 об-

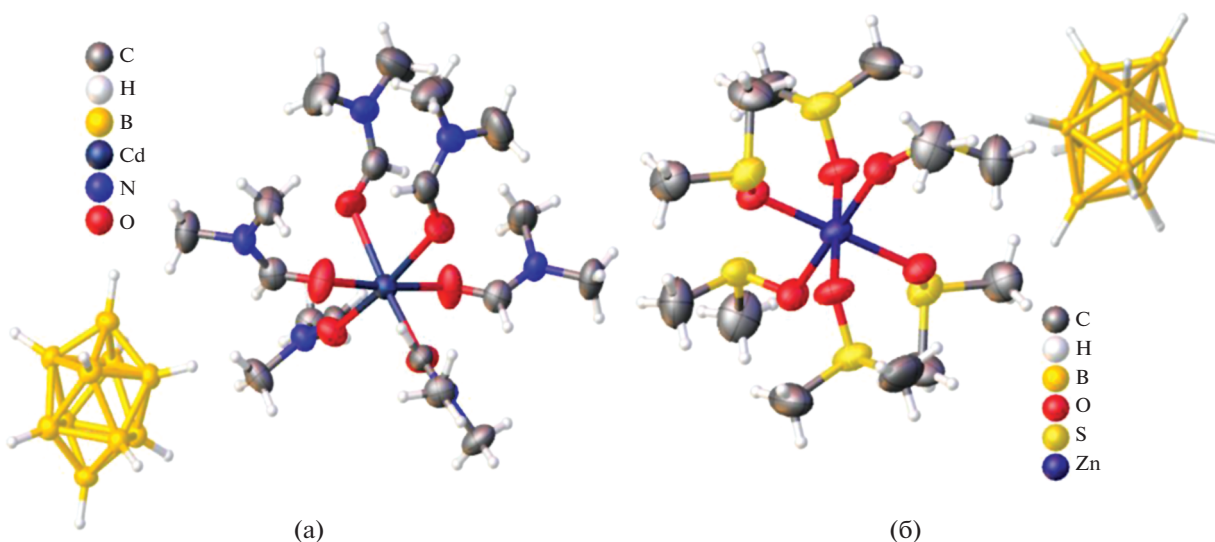


Рис. 37. Строение комплексов  $[Zn(DMSO)_6][B_{10}H_{10}]$  (а) и  $[Cd(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  (б).

разующихся 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  $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$  [46] селективно образуется и в  $CH_3CN$  при взаимодействии декагидро-клозо-декабората триэтил-аммония с нитратом цинка(II) и Bipy при соотношении  $Zn : Bipy = 1 : 3$  независимо от соотношения исходных реагентов в  $CH_3CN$  при использовании в качестве прекурсора комплекса  $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$  [21]. Монокристаллы комплекса  $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$  (рис. 38) 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 трех молекул бипиридила. Октаэдры атомов металлов немного искажены. Длины связей  $Zn1-N1$  и  $Zn1-N2$  составляют 2.132(3) и 2.166(3) Å, углы  $N1Zn1N2$ ,  $N1Zn1N2^1$ ,  $N2Zn1N2^1$  и  $N1Zn1N1^1$  равны  $76.08(11)^\circ$ ,  $92.55(11)^\circ$ ,  $94.65(9)^\circ$  и  $97.63(11)^\circ$  соответственно. Атомы H анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  образуют межмолекулярные контакты с атомами водорода СН-групп молекул Bipy, которые лежат в диапазоне 2.05–2.48 Å. Красные точки на поверхности графика  $d_{norm}$  указывают на межмолекулярные контакты с участием водородных связей (рис. 39).

Образование трис-хелатных комплексов  $[M(Phen)_3][B_{10}H_{10}]$  ( $M = Cd(II), Zn(II)$ ) [46] обнаружено при взаимодействии декабората триэтил-аммония с нитратом соответствующего металла и Phen в DMF. Искомые соединения образуются

селективно из реакционного раствора или в ходе фракционной кристаллизации в случае Cd(II) и Zn(II) соответственно.

Проведение вышеописанной реакции комплексообразования в присутствии ВРА в  $CH_3CN$  привело к выделению в качестве второй фракции комплекса  $[Zn(BPA)_2(NO_3)_2][B_{10}H_{10}] \cdot 2CH_3CN$  [46]. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2/c$ ). В кристаллографической независимую часть элементарной ячейки входит один катион  $[Zn(BPA)_2NO_3]^+$ , половина аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и молекула ацетонитрила. Атом Zn(II) находится в сильно искаженном тригонально-бипирамидальном окружении (рис. 40), если при-

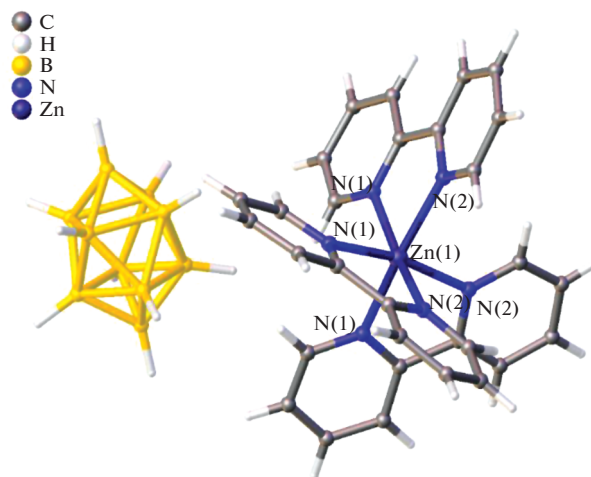


Рис. 38. Структура комплекса  $[Zn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ .

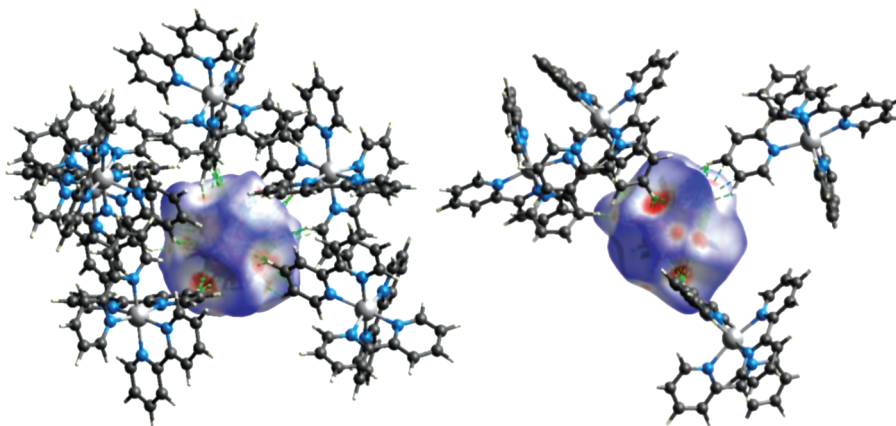


Рис. 39. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{norm}}$  для визуализации взаимодействий в соединении  $[\text{Zn}(\text{Vipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ . Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия  $\text{C}-\text{H}\dots\text{H}-\text{B}$ .

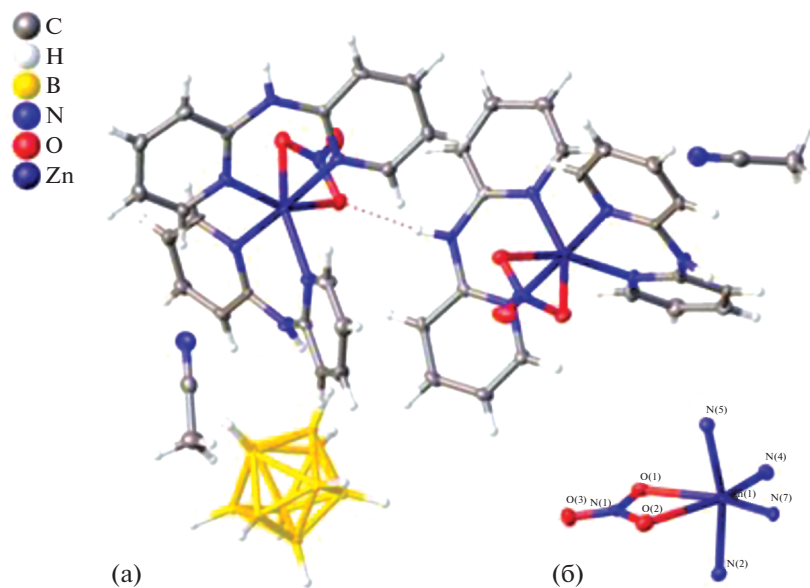


Рис. 40. Структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (а) и координационное окружение  $\text{Zn}(\text{II})$  (б).

нять, что  $\eta^2$ -координированный нитрат-ион занимает одно координационное место. Апикальные позиции при этом заняты двумя атомами N двух разных лигандов. Атомы H анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  образуют межмолекулярные контакты с атомами H  $\text{CH}$ -групп и одной из  $\text{NH}$ -групп катиона  $[\text{Zn}(\text{BPA})_2\text{NO}_3]^+$ , вторая аминогруппа образует слабую водородную связь с атомом кислорода соседнего катиона. Красные точки на поверхности графика  $d_{\text{norm}}$  указывают на межмолекулярные контакты с участием водородных связей (рис. 41).

В работе [47] описан биядерный комплекс  $[\text{Cd}_2(o-1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$ , полученный при взаимодействии раствора аквакомплекса

$\text{Cd}(\text{II})$  в DMF с раствором лиганда ДАБ (ДАБ – *орто*-фенилендиамин  $1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) в ацетонитриле при соотношении металл : анион : лиганд = 1 : 1 : 3. Методом РСА установлено, что монокристаллы данного соединения построены из димерных комплексных катионов  $[\text{Cd}_2(o-1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4]^{4+}$  (рис. 42) и *клозо*-декаборатных анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ , находящихся во внешней сфере и участвующих в специфических взаимодействиях  $\text{N}-\text{H}\dots\text{B}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{H}-\text{B}$  с аминогруппами молекул ДАБ, а также в водородных связях  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$ . Атом кадмия(II) находится в октаэдрическом окружении, сформированном четырьмя атомами азота трех молекул ДАБ и двумя атомами кислорода молекул диме-

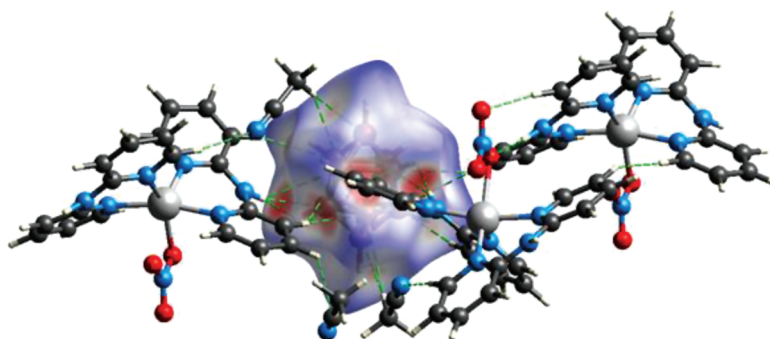


Рис. 41. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью  $d_{\text{norm}}$ , для визуализации взаимодействий в соединении  $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C–H...H–B и N–H...H–B.

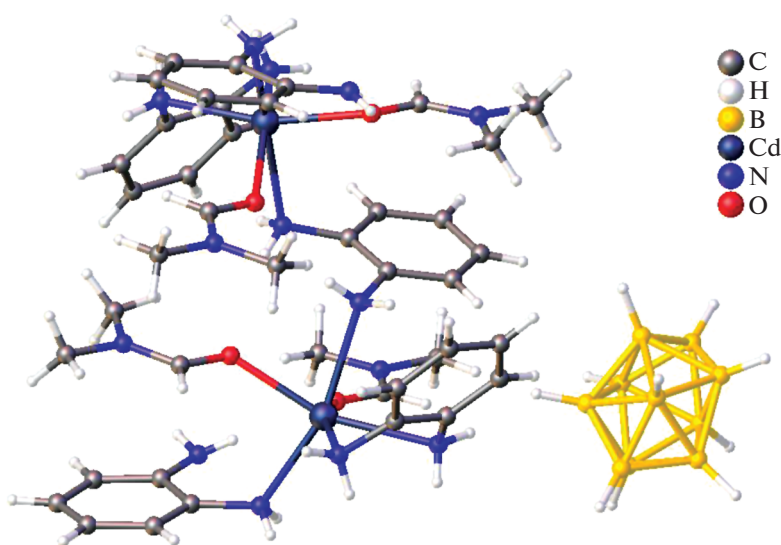


Рис. 42. Строение  $[\text{Cd}_2(o\text{-}1,2\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$ .

тилформамида. В данном комплексе три независимые молекулы диаминобензола  $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$  выполняют три различные функции: одна связана с атомом  $\text{Cd}(\text{II})$  монодентатно атомом  $\text{N}(3)$ , другая хелатирует его, образуя пятичленный хелатный цикл  $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)\text{Cd}(1)$ , а третья формирует две симметричные эквивалентные связи  $\text{Cd}(1)–\text{N}(7)$ , образуя димер и выполняя роль мостика между двумя атомами кадмия(II).

При создании веществ, применяемых в качестве ракетного топлива и присадок, обладающих высокой плотностью и температурой разложения, в работе [48] исследованы комплексы цинка(II) с анионом  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  и производными имидазола. В результате добавления 1-винилимидазола или 1-аллилимидазола к водному раствору додекагидро-*клозо*-додекабората натрия  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  с  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и последующего медленного упаривания из раствора  $\text{CH}_3\text{CN}$  при  $2^\circ\text{C}$  авторами выделены бесцветные кристаллы

комплексов  $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  и  $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  соответственно. Кристаллографический анализ комплекса  $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  показал, что атом цинка(II) является симметрично шестикординированным, углы  $\text{NZnN}$  равны  $90^\circ$ . Расстояния  $\text{Zn}–\text{N}$  составляют  $2.181(12)–2.181(12)$  Å. Додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион не координирован атомом металла и находится во внешней сфере комплексного соединения (рис. 43). Согласно данным ИК-спектроскопии и ESI-MS, в комплексе  $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  координационное число цинка(II) равно 4, геометрия отличается от структуры комплекса  $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Авторы объясняют подобное различие между комплексами разной длиной алкильной цепи органического лиганда, входящего в состав комплексных соединений.

Аналогичная геометрия цинка(II) с КЧ = 4 встречается в работе [49], где описано строение

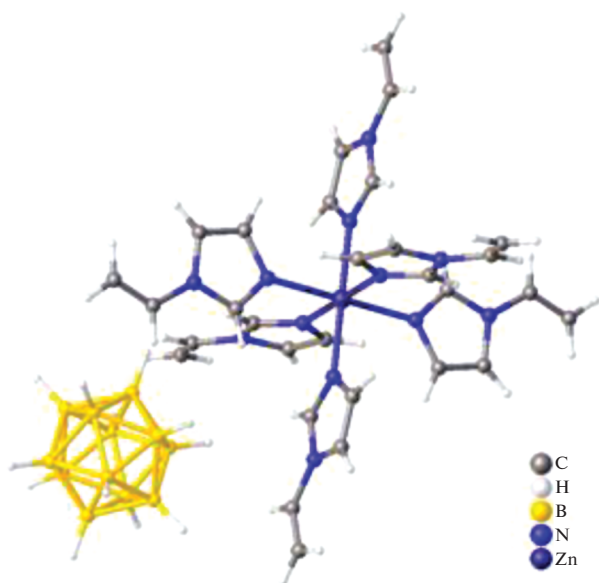


Рис. 43. Строение комплекса  $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_8\text{H}_8]$ , кристаллическая структура которого состоит из тетраамминцинковых катионов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и анионов  $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$  (рис. 44). Расстояние Zn–N составляет 2.05(1) Å.

В работе [50] описаны карборановые соли  $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3]^+$ , где  $\text{Hrz}'\text{Bu} = 5$ -трет-бутилпиразол. Авторы отмечают, что подобные соединения дополняют ряд известных чашеобразных акцепторов для трехмерных кластеров и могут быть полезны для целей инженерии кристаллов. Данные соединения получены при добавлении к раствору  $\text{ZnCl}_2$  с  $\text{Hrz}'\text{Bu}$  в метаноле раствора предварительно полученной соли соответствующего производного карборана в том же растворителе. Согласно РСА, катионы в  $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3]\text{An}$  ( $\text{An} = [\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  или  $[1\text{-Ph-}i\text{-клозо-1-СВ}_9\text{H}_9]^-$ ) в кристалле объединяются за счет водородных

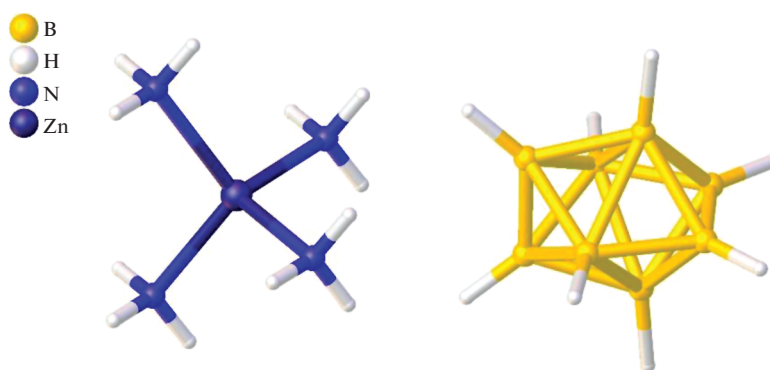


Рис. 44. Строение комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_8\text{H}_8]$ .

связей в димеры, имеющие чашеобразную полость, в которую могут упаковываться карборановые анионы. В комплексе  $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3][1\text{-Ph-}i\text{-клозо-1-СВ}_9\text{H}_9]$  N–H-группы пиразольного лиганда находятся в тесном контакте с B–H-группой *клозо*-аниона (рис. 45). Катионы в  $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3][6,7,8,9,10\text{-Br}_5\text{-}i\text{-клозо-1-СВ}_9\text{H}_5]$  связаны друг с другом водородными связями в одномерный полимер. Молекула воды связывает третий катион с атомом брома Br(41) при атоме B(10) кластерного аниона бора (рис. 46).

2D координационный полимер  $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образованный в результате взаимодействия  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  и *трис*(4-пиридилметиламино)циклотригваяцилена (L) в присутствии *о*-карборана, и трехъядерный комплекс Cd(II), полученный из раствора в отсутствие объемного карборана, описаны в работе [51]. В полимерном комплексе атом Cd(II) координирует два ацетатных иона и три пиридилные группы трех отдельных лигандов L (рис. 47). *о*-Карборан находится внутри полости лиганда L. Каждая пиридилная группа лиганда L связывает ионы Cd(II), эквивалентные, разной симметрии, следовательно, лиганд является 3-связывающим. Соответственно, Cd(II) также является 3-связывающим и комплекс распространяется в виде 3-связанного 2D координационного полимера, в котором двумерные координационные сетки объединены между собой водородными связями  $\text{O}_{\text{ацетат}} \cdots (\text{H}_2\text{O}) \cdots (\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{O}_{\text{ацетат}}$ .

Авторы [51] сообщают, что проведение аналогичной реакции комплексообразования в отсутствие *о*-карборана приводит к получению трехъядерного комплекса  $[\text{Cd}_3(\text{L})(\text{OAc})_6]$ , предполагаемая структура которого установлена с помощью ПМР-спектроскопии и электроспрей-масс-спектрометрии (ES-MS). Анализ литературных источников показал, что комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с карборанами и их производными имеют широкое практическое значение, например, для создания координационных

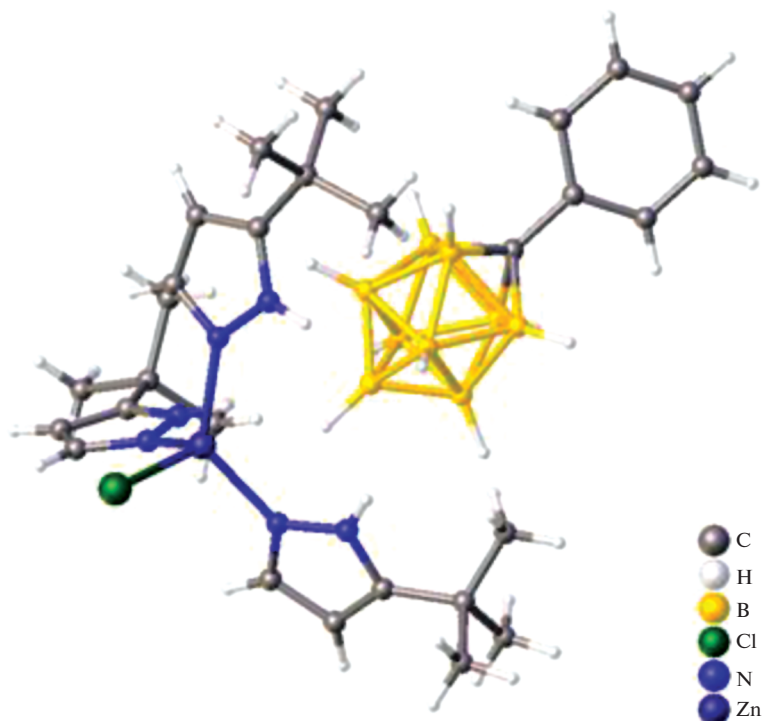


Рис. 45. Структура комплекса  $[ZnCl(Hpz^tBu)_3][1-Ph-клозо-1-CB_9H_9]$ .

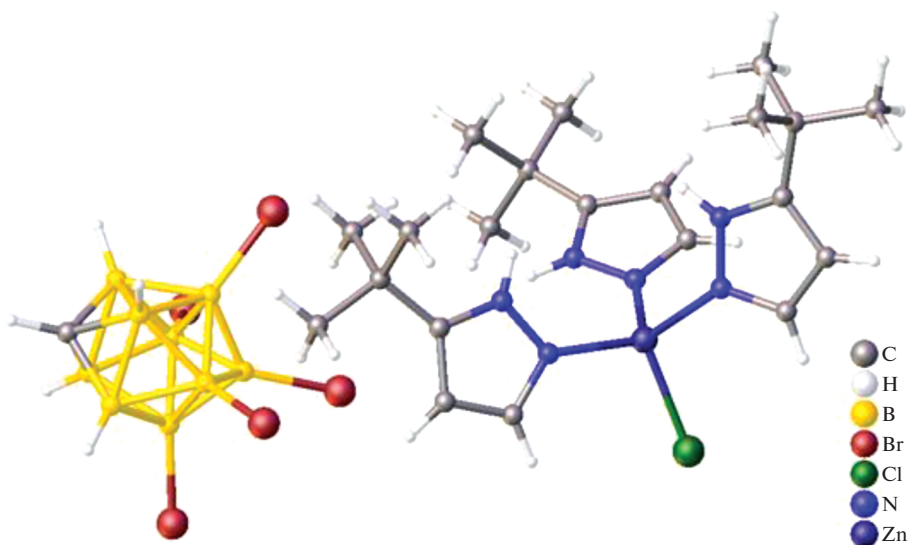


Рис. 46. Структура комплекса  $[ZnCl(Hpz^tBu)_3][6,7,8,9,10-Br_5-клозо-1-CB_9H_5]$ .

полимеров с заданным набором физико-химических свойств, которые являются перспективными материалами для технологического и биомедицинского применения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Клозо*-бороводородные анионы  $[B_nH_n]^{2-}$ , их замещенные производные и аналоги (металлобора-

ны, металакарбораны) являются уникальным классом полидентатных лигандов в координационной химии. Благодаря высокой кинетической и термической устойчивости они весьма перспективны для использования в синтетической координационной химии.

В настоящее время актуально получение и исследование координационных соединений с лигандами, обладающими ценными функциональ-

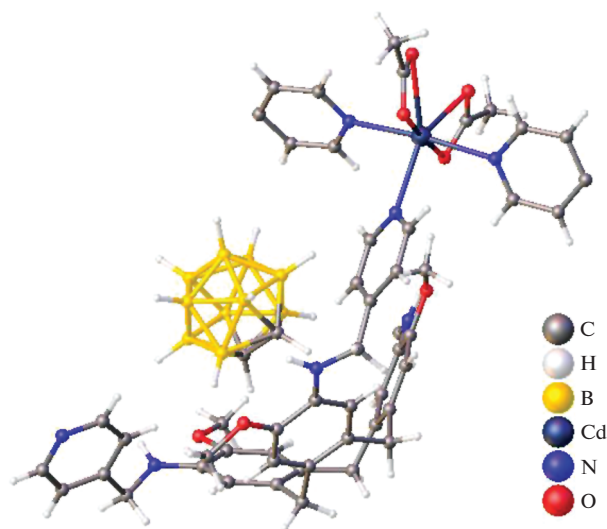


Рис. 47. Структура комплекса  $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})_2(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ными свойствами, поэтому на сегодняшний день химия кластерных анионов бора направлена на практическое применение. Использование сочетанных свойств металлов-комплексобразователей и кластерных анионов бора позволяет получать широкий спектр соединений, имеющих разнообразное практическое применение: от потребностей медицины до спейсеров в химии высокопористых координационных полимеров. Так, для создания веществ, применяемых в качестве ракетного топлива и присадок, обладающих высокой плотностью и температурой разложения, предложены комплексы цинка(II) с анионом  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  и производными имидазола. Комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с карборанами и их производными имеют широкое практическое значение для создания координационных полимеров с заданным набором физико-химических свойств, которые являются перспективными материалами для технологического и биомедицинского применения. В последнее время карборанилзамещенные порфирины рассматриваются в качестве перспективных агентов для бор-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.

В настоящей работе проанализированы особенности строения комплексов цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора  $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ), их замещенными производными и аналогами (металлобораны, металакарбораны), рассмотрено влияние условий реакций на состав и строение конечных продуктов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 488 с.
2. Sivaev I.B. // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638.  
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
3. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.  
<https://doi.org/10.1021/cr050548u>
4. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679.  
<https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
5. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 60.  
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
6. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
7. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
8. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 335.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
9. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
10. Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 5. P. 297.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420050024>
11. Greenwood N.N. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 15.  
<https://doi.org/10.1039/J19680000015>
12. Greenwood N.N., Travers N.F. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 880.  
<https://doi.org/10.1039/J19670000880>
13. Greenwood N.N., McGinnety J.A., Owen J.D. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 809.  
<https://doi.org/10.1039/J19710000809>
14. Greenwood N.N., McGinnety J.A., Owen J.D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 989.  
<https://doi.org/10.1039/DT9720000989>
15. Littger R., English U., Spencer J.T. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 6434.  
<https://doi.org/10.1021/ic970190n>
16. Lee J.-D., Han W.-S., Kim T.-J. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 1018.  
<https://doi.org/10.1039/C0CC03787G>



17. Kirchmann M., Eichele K., Wesemann L. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 5988.  
<https://doi.org/10.1021/ic800357z>
18. Gädt T., Wesemann L. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 2474.  
<https://doi.org/10.1021/om061042k>
19. Dontha R., Zhu T.-Ch., Shen Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 19007.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201910568>
20. Schaper T., Preetz W. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 363.  
<https://doi.org/10.1021/ic971039g>
21. Korolenko S.E., Kubasov S.E., Goeva L.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 520. P. 120315.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120315>
22. Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114902.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902>
23. Wehmschulte R.J., Wojtas L. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 11300.  
<https://doi.org/10.1021/ic201921d>
24. Ligo Y., Xin W., Yongsheng N. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2019. V. 234. P. 295.  
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2018-0353>
25. Goeta A.E., Howard J.A.K., Hughes A.K. et al. // Chem. Commun. 1998. P. 1713.  
<https://doi.org/10.1039/A804305A>
26. Prokhorov A.M., Slepukhin P.A., Rusinov V.L. et al. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 3785.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.04.008>
27. Xin W., Ligo Y., Qianqian G., Yuqiang D. // Z. Kristallogr. NCS. 2016. Open Access.  
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2016-0155>
28. Rodriguez-Hermida S., Tsang M.Y., Vignatti C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 1.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201609295>
29. Boldog I., Bereciartua P.J., Bulánek R. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2036.  
<https://doi.org/10.1039/C5CE02501J>
30. Farha K.O., Spokoyny A.M., Mulfort K.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 12680.  
<https://doi.org/10.1021/ja076167a>
31. Tsang M.Y., Rodriguez-Hermida S., Stylianou K.C. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 846.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01682>
32. Spokoyny A.M., Farha K.O., Mulfort K.L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 364. P. 266.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.08.007>
33. Surikova M.A., Baryshnikova E.A., Bekasova N.I. et al. // Polymer Science, Ser. C. 2009. V. 51. P. 74.  
<https://doi.org/10.1134/S1811238209010123>
34. Oleshkevich E., Romero I., Teixidor F., Viñas C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 14785.  
<https://doi.org/10.1039/C8DT03264E>
35. Dou J., Zhang D., Li D., Wang D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 53.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600679>
36. Vicente M.G.H., Nurco D.J., Shetty Sh.J. et al. // Chem. Commun. 2001. P. 483.  
<https://doi.org/10.1039/B100231G>
37. Vicente M.G.H., Nurco D.J., Shetty Sh.J. // J. Photochem. Photobiol., B. 2002. V. 68. P. 123.  
[https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(02\)00383-4](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(02)00383-4)
38. Vicente M.G.H., Wickramasinghe A., Nurco D.J. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2003. V. 11. P. 3101.  
[https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(03\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(03)00240-2)
39. Clark J.C., Fronczek Fr.R., Vicente M.G.H. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 2365.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.02.077>
40. Wang J.-Q., Ren Ch.-X., Weng L.-H. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 162.  
<https://doi.org/10.1039/B512416F>
41. Berksun E., Atsay A., Özçeşmeci I. et al. // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 200.  
<https://doi.org/10.1039/C7QI00608J>
42. Zimmermann L.W., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 558.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1634>
43. Tiritiris I., Schield T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1593.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200500093>
44. Nguyen Duc Van // New salt-like dodecahydro-closedodecaborates and efforts for the partial hydroxylation of  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  anions. Institut für anorganische Chemie der Universität, Stuttgart, 2009.
45. Короленко С.Е., Гоева Л.В., Кубасов А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 778. [Korolenko S.E., Goeva L.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 846.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060091>
46. Малинина Е.А., Короленко С.Е., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1543. [Malinina E.A., Korolenko S.E., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1552.  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18120140>
47. Малинина Е.А., Дроздова В.В., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 922. [Malinina E.A., Drozdova V.V., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 854.  
<https://doi.org/10.1134/S003602360706006X>
48. Zhang Z., Zhang Y., Li Zh. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 8. P. 981.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
49. Guggenberger L.J. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2771.  
<https://doi.org/10.1021/ic50082a046>
50. Renard S.L., Franken A., Kilner C.A. et al. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 1634.  
<https://doi.org/10.1039/B207966F>
51. Carruthers Ch., Fisher J., Harding L.P., Hardie M.J. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 355.  
<https://doi.org/10.1039/B914285A>