

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Короленко Светлана Евгеньевна

**Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов
цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и
додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными
гетероциклическими лигандами**

02.00.01 — Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2021 г

Работа выполнена в Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Малинина Елена Анатольевна**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Булычев Борис Михайлович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории химии высоких давлений, кафедры химической технологии и новых материалов органического синтеза и радикальных процессов, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (МГУ)

Сиваев Игорь Борисович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории алюминий- и борорганических соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Защита состоится **16 июня 2021 года в 11 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета ИОНХ.02.00.01 в конференц-зале ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «14» мая 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук  Г.А. Бузанов

Актуальность работы. Высшие полиэдрические бороводородные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) являются уникальным и перспективным классом полидентатных лигандов в координационной химии, благодаря своей высокой кинетической и термической устойчивости.

К настоящему времени синтезировано и охарактеризовано большое количество координационных соединений металлов «мягких» кислот по Пирсону с анионами $[B_nH_n]^{2-}$, в том числе смешаннолигандных комплексов с органическими лигандами. Среди них можно выделить комплексы с различными типами связей металл-кластер бора, различным изомерным составом, а также комплексы со специфическими вторичными и межлигандными взаимодействиями.

В настоящее время весьма актуально и популярно получение и исследование координационных соединений с лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами, поэтому на сегодняшний день химия кластерных анионов бора направлена в основном на практическое применение: от потребностей в медицине до спейсеров в химии высокопористых координационных полимеров.

Исследование процессов комплексообразования металлов «промежуточной» группы по Пирсону является одной из актуальных проблем координационной химии кластерных анионов бора, поскольку позволяет приблизиться к получению соединений с заданными свойствами, в частности к синтезу новых типов люминесцентных материалов. Влияние различных параметров процессов в ходе исследуемых превращений представляются особенно ощутимыми, а разработка более простых и удобных способов получения целевых соединений остается первостепенной задачей для химиков-экспериментаторов.

Целью исследования является разработка методов синтеза смешаннолигандных комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клатро-декаборатным и додекагидро-клатро-додекаборатным анионами в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов.

Задачами настоящего исследования являются:

- синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, координированным и некоординированным атомом металла, и N-донорными гетероциклическими лигандами;

- синтез комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, координированным и некоординированным атомом металла, и N-донорными гетероциклическими лигандами;

- определение строения и состава полученных комплексов, а также условий, влияющих на закономерности их образования;

- исследование люминесцентных свойств некоторых синтезированных комплексных соединений.

Научная новизна. В ходе исследования получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридила (Bipy), 2,2'-бипиридиламина (BPA), 1,10-фенантролина (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленанилина (L^1) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазола (L^2). Установлено влияние природы металла комплексообразователя, конкурирующего лиганда и физико-химических параметров реакций на состав и строение образующихся комплексов. На основании полученных данных разработаны эффективные методики синтеза комплексов Zn(II) и Cd(II) с азагетероциклическими лигандами L и кластерными анионами бора, находящимися как во внешней, так и во внутренней координационной сфере.

Получены и структурно охарактеризованы первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), координированными многоцентровыми связями (MHB) или M-H(B): $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot DMF$, $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$, $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]_2 \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]] \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^1)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN$, в том числе позиционные изомеры: 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ и 2-6 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$.

Практическая значимость результатов исследования. В ходе исследования разработаны эффективные методики синтеза комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и азагетероциклическими лигандами L ($L = BPA, Bipy, Phen$), которые могут выступать в качестве модельных систем для получения комплексов с заданными функциональными свойствами, представляющими практический интерес.

Проведены обобщения по особенностям строения синтезированных соединений. Для ряда комплексов цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами-основаниями Шиффа L ($L = L^1, L^2$) с линкерными группами C=N и N=N соответственно, и неорганическими анионами Cl^- , $(NO_3)^-$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ исследованы люминесцентные свойства. На основании полученных результатов обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на один или два порядка в исследуемых комплексах, которые потенциально могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов на основе металлов d^{10} и производных бензимидазола, обладающих высокой яркостью люминесценции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Химическое поведение анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в реакциях комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов L с учетом влияния природы исходных реагентов на реакционную способность кластерных анионов бора.
2. Синтез 49 новых координационных соединений Zn(II) и Cd(II), 26 из которых структурно охарактеризовано.
3. Специфика строения полученных комплексных соединений, в частности различные типы связывания металл–кластерный анион бора, особенности координационного окружения атомов цинка(II) и кадмия(II) в комплексах с органическими лигандами L^1 и L^2 .
4. Закономерности в ряду состав-структура-свойства. Интенсивность люминесценции и положение полосы излучения в зависимости от состава и структуры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с производными бензимидазола L^1 и L^2 и анионами-лигандами Cl^- , $(NO_3)^-$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Апробация результатов исследования. Результаты данной работы были представлены на отечественных и международной конференциях: VIII и IX конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018, 2019), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (Москва, 2019).

Публикации. Основные результаты работы представлены в 4 статьях и 3 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно сформулированы основные задачи, проведен анализ литературных источников по теме диссертации, выполнен основной объем экспериментальных исследований по синтезу новых комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$). Совместно с соавторами получен и проанализирован массив физико-химических данных для синтезированных соединений, на основании которого сделаны выводы о способах координации борводородных анионов, позиционной изомерии и наличия вторичных взаимодействий в исследуемых комплексах. Рассмотрены типы координации органических лигандов L^1 и L^2 . На основании полученных данных автором сформулированы выводы.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературных источников, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 145 страниц и содержит 84 рисунка, 32 схемы и 2 таблицы.

Благодарности.

Автор бесконечно благодарен д.х.н. Е.А. Малининой за неоценимую помощь на всех этапах выполнения работы, чуткое руководство и ценные научные консультации по вопросам, обсуждаемым в диссертации. Автор искренне признателен д.х.н. В.В. Авдеевой за бесценные советы и научные наставления.

Автор выражает огромную благодарность к.х.н. Л.В. Гоевой за помощь в записи и интерпретации ИК- и ЭСП-спектров исходных соединений и конечных продуктов; к.х.н. А.С. Кубасову, д.х.н. С.Е. Нефедову и к.х.н. А.В. Чуракову за выполнение рентгеноструктурных исследований; к.х.н. Г.А. Бузанову за проведение рентгенофазового анализа; сотрудникам филиала ФГБУН института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Фрязино) д.ф.-м.н. В.И. Царюк и К.П. Журавлеву за запись и интерпретацию спектров люминесценции полученных соединений; сотрудникам НИИ физической и органической химии южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону) к.х.н. А.С. Бурлову и к.х.н. Л.Н. Диваевой за предоставление лигандов L^1 и L^2 .

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, выбора объектов и предмета исследования, а также определение научной новизны и практической значимости работы.

Глава 1 (обзор литературных данных). В данной главе проведен обзор литературных данных по химии координационных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора и их производными, имеющихся на настоящий момент, проведена их систематизация. Подробно рассмотрено строение известных соединений и методики их получения.

Глава 2 (экспериментальная часть). В данной главе представлены основные методы получения и очистки исходных реагентов, а также методики получения комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и N-донорными гетероциклическими лигандами, в том числе оригинальные методики, разработанные в ходе выполнения работы. Описаны физико-химические методы анализа, использованные для идентификации полученных соединений (элементный анализ, ИК-, УФ-спектроскопия, РСА, РФА), а также данные люминесцентных свойств некоторых полученных соединений.

Элементный анализ¹ С, Н, N осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение **бора, кадмия и цинка**² выполнено методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo с индуктивно связанной плазмой. **ИК-спектры**³ записывали на ИК фурье-спектрометре ИНФРАЛИУМ ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹. **Электронные спектры поглощения**³ (ЭСП) образцов, растворенных в CH₃CN и в виде суспензий в глицерине, получены на спектрофотометре СФ 103 в УФ и видимой области 200–800 нм. **Спектры излучения (люминесценции)**⁴ получены на спектрометре LOMO ISP-51 с записывающей фотоэлектронной кассетой FEK-2/3648 и на экспериментальной установке на базе спектрометра LOMO UM-2 с высокочувствительным фотоумножителем Hamamatsu H6780-20. **Механоактивацию** проводили на вибрационной мельнице Retsch MM400 с двумя зажимами для размольных стаканов в диапазоне частот от 7 до 30Hz. **Рентгенофазовый анализ (РФА)**⁵ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance на CuK α -излучении в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5–80° и шагом 0.01125°. **Рентгеноструктурные исследования**⁶ проводили на дифрактометре Bruker SMART APEX II в режиме ω -сканирования с использованием излучения MoK α , монохромизированного графитом ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Глава 3 (обсуждение результатов)

Координационные соединения общей формулы [M(solvent)₆][B_nH_n] (M = Zn(II), Cd(II); solvent = DMF, DMSO; n = 10, 12)

Комплексы [M(solvent)₆][B₁₀H₁₀] получены по гетерогенной реакции декагидро-клозо-декабората триэтиламмония с твердыми нитратами цинка(II) или кадмия(II) в DMF или DMSO; комплексы [M(DMF)₆][B₁₂H₁₂] получены перекристаллизацией предварительно синтезированных комплексов [M(H₂O)₆][B₁₂H₁₂] (M = Zn(II), Cd(II)) в DMF. Комплексы [M(DMSO)₆][B₁₂H₁₂] образуются по методике, описанной для аниона [B₁₀H₁₀]²⁻, в результате гомогенной реакции.

¹ CHN анализ выполнен в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН.

² Определение бора, кадмия и цинка выполнено зав. АИЦ ФГУП «ИРЕА» к.х.н. Ретивовым В.М.

³ ИК-спектры и ЭСП записаны и интерпретированы совместно с к.х.н. Гоевой Л.В. в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН.

⁴ Спектры люминесценции записаны и интерпретированы Журавлевым К.П. и д.ф.-м.н. Царюк В.И. в филиале ФГБУН института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Фрязино).

⁵ Рентгенофазовый анализ выполнен к.х.н. Бузановым Г.А. в ЦКП ИОНХ РАН.

⁶ Рентгеноструктурные исследования монокристаллов выполнены в ЦКП ИОНХ РАН к.х.н. Кубасовым А.С., к.х.н. Чураковым А.В. и д.х.н. Нефедовым С.Е.

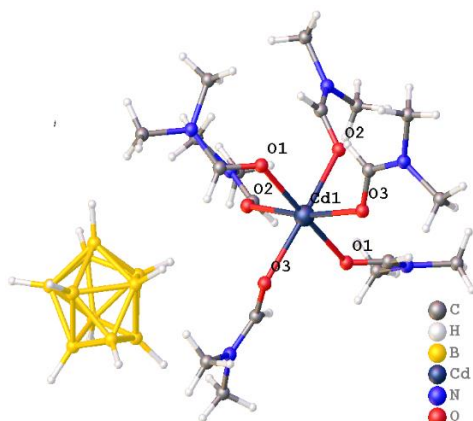


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

CH_3CN), что позволяет использовать их качестве прекурсоров в реакциях взаимозамещения лигандов при синтезе координационных соединений $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ с кластерными анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и N-донорными гетероциклическими лигандами, в том числе в твердофазных реакциях.

Комплексообразование цинка(II) и кадмия(II) с анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в присутствии азагетероциклических лигандов **L** (**L** = **Віру**, **ВРА**, **Phen**)

В ходе исследования реакций комплексообразования металлов-кислот промежуточной группы по Пирсону ($\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$) с кластерными анионами бора в присутствии азагетероциклических лигандов **L** (**L** = **Віру**, **ВРА**, **Phen**) установлено влияние природы металла, азагетероциклических лигандов, условий проведения синтеза на состав и строение образующихся соединений. Получены и охарактеризованы, в том числе структурно, первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II), в которых анионы $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) координированы атомами металлов.

Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа: элементным анализом, ИК-спектроскопией, РФА. Для ряда комплексов выполнено рентгеноструктурное исследование.

В ИК-спектрах комплексов с кластерными анионами бора, находящимися во внутренней координационной сфере, в области валентных колебаний BH -групп, помимо характерной полосы $\nu(\text{BH})$ в интервале $2550\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, присутствует дополнительная полоса $\nu(\text{BH})_{\text{MNB}}$ около $2360\text{--}2320\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), свидетельствующая о наличии специфических трехцентровых двухэлектронных взаимодействий между

Согласно данным РСА, в комплексе $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ координационное октаэдрическое окружение атома $\text{Cd}(\text{II})$ образовано шестью атомами кислорода молекул DMF (рис. 1). Длины связей $\text{Cd}\text{--}\text{O}1$, $\text{Cd}\text{--}\text{O}2$ и $\text{Cd}\text{--}\text{O}3$ составляют $2.239(4)$, $2.280(6)$ и $2.246(5)\text{ \AA}$ соответственно.

Соединения $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_n\text{H}_n]$ при растворении в воде или ацетонитриле образуют соответствующие комплексные катионы $[\text{M}(\text{solv})_6]^{2+}$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$,

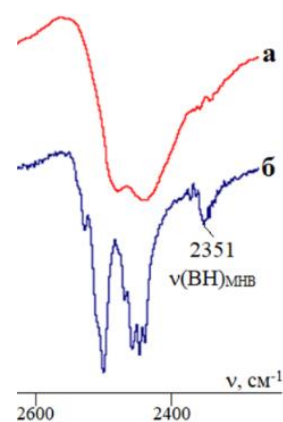


Рис. 2. ИК-спектры $[\text{Zn}(\text{Віру})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а) и $[\text{Zn}(\text{Віру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (б) в области валентных колебаний связей BH .

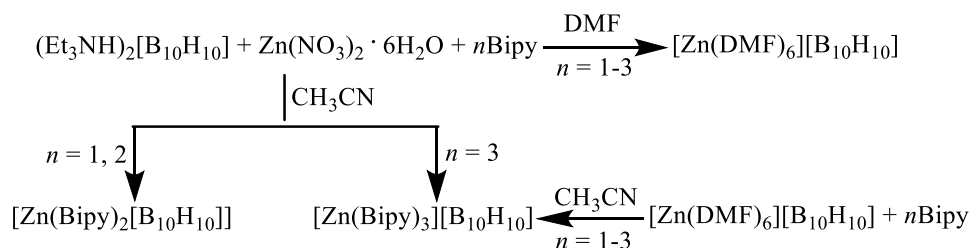
атомами металлов и кластерными анионами бора.

О координированном состоянии молекул азаетероциклов (Bipy, BPA и Phen) атомом металла через два атома азота свидетельствуют изменения в области валентно-деформационных колебаний $\nu(\text{CN}, \text{CC})$ в интервале $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, а также изменения количества полос поглощения в интервале $1600\text{--}600\text{ см}^{-1}$ и перераспределение их интенсивности. Координация молекул BPA отражается положением частоты валентного колебания $\nu(\text{NH})$ в более высокочастотном интервале при 3322 см^{-1} по сравнению с некоординированным BPA, $\Delta\nu \sim 80\text{ см}^{-1}$.

1. Комплексообразование в присутствии Bipy

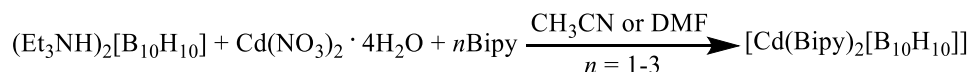
При комплексообразовании цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным анионом в присутствии Bipy на состав и строение образующихся комплексов значительное влияние оказывает природа металла-комплексообразователя.

В случае цинка(II) существенную роль также играют природа растворителя и соотношение реагентов Zn : L. Так, в CH₃CN при соотношении Zn : Bipy, равным 1 : 3, селективно образуется *трис*-хелатный комплекс [Zn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀], при соотношениях 1 : 1 и 1 : 2 – смешаннолигандный комплекс [Zn(Bipy)₂][B₁₀H₁₀]. При использовании в качестве растворителя DMF образуется комплекс [Zn(DMF)₆][B₁₀H₁₀]. Использование комплекса [Zn(DMF)₆][B₁₀H₁₀] в качестве прекурсора приводит к селективному образованию *трис*-хелатного комплекса [Zn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] независимо от соотношения исходных реагентов.



Анализируя полученные результаты, очевидно, что наличие в реакционном растворе избытка кислородсодержащих лигандов приводит к тому, что они становятся приоритетными при формировании координационного полиэдра цинка(II).

При взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатом триэтиламмония в присутствии Bipy независимо от соотношения реагентов M : L и природы растворителя (CH₃CN или DMF) селективно образуется смешаннолигандный комплекс [Cd(Bipy)₂][B₁₀H₁₀].



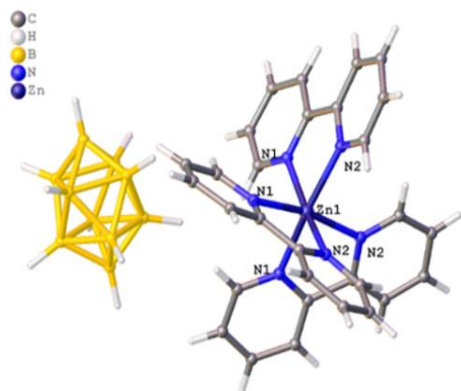
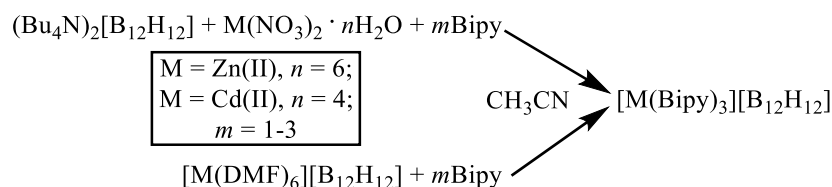


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

$76.08(11)^\circ$, $92.55(11)^\circ$, $94.65(9)^\circ$ и $97.63(11)^\circ$, соответственно.

В структуре $[\text{Cd}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$ (рис. 4а) атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-кклозо-декаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул Bipy . Анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координирован атомом металла апикальным ребром за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ) (рис. 4б). Расстояния $\text{Cd}-\text{B}(\text{H})$ составляют $2.537(8)$ и $2.584(8)$ Å, а $\text{Cd}-\text{H}(\text{B})$ $2.01(2)$ и $2.19(2)$ Å. Углы CdHВ составляют 95 и 103° . Длины связей $\text{Cd}-\text{N}$ в комплексе лежат в диапазоне $2.318(5)$ – $2.343(5)$ Å.

При проведении реакций комплексообразования с додекагидро-кклозо-декаборатным анионом независимо от природы металла, соотношения и природы исходных реагентов образуются *трис*-хелатные комплексы $[\text{M}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$).



2. Комплексообразование в присутствии Phen

Для реакций, проводимых с нитратом цинка(II), анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и 1,10-фенантролином, существенное влияние оказывает природа растворителя. При проведении реакции комплексообразования в DMF из реакционного раствора в результате

Кристаллы комплекса $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (рис. 3) построены из комплексных катионов $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, которые расположены на поворотной оси третьего порядка. В координационное окружение атома $\text{Zn}(\text{II})$ входят шесть атомов азота от трех молекул 2,2'-бипиридила. Октаэдры атомов металлов немного искажены. Длины связей $\text{Zn1}-\text{N1}$ и $\text{Zn1}-\text{N2}$ составляют $2.132(3)$ и $2.166(3)$ Å, углы $\text{N1}-\text{Zn1}-\text{N2}$, $\text{N1}-\text{Zn1}-\text{N2}^1$, $\text{N2}-\text{Zn1}-\text{N2}^1$ и $\text{N1}-\text{Zn1}-\text{N1}^1$ –

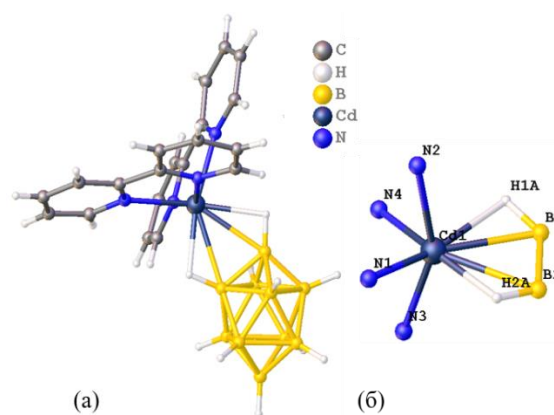
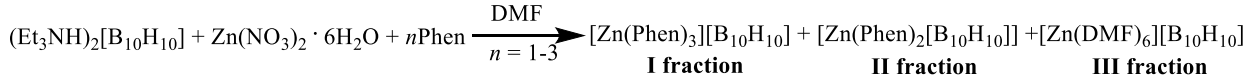
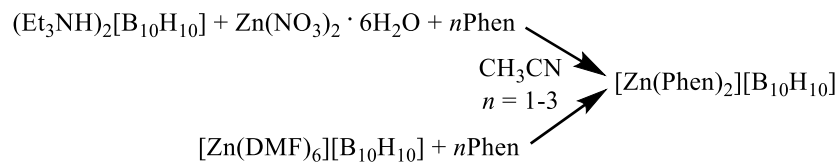


Рис. 4. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$ (а) и координационное окружение атома $\text{Cd}(\text{II})$ (б).

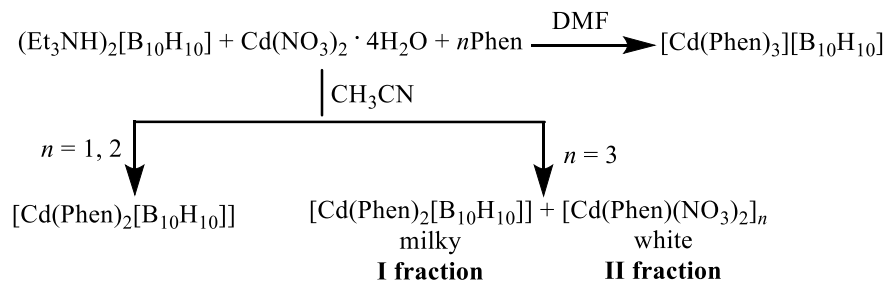
фракционной кристаллизации выделены следующие продукты: *tris*-хелатный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в качестве первой фракции, смешаннолигандный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (2-я фракция) и комплекс $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в качестве третьей фракции.



При проведении аналогичной реакции комплексообразования в CH_3CN селективно образуется смешаннолигандный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Использование комплекса $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в качестве прекурсора также приводит к селективному образованию комплекса $[\text{Zn}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ независимо от соотношения реагентов.



В случае кадмия(II) на ход реакции комплексообразования помимо природы растворителя существенное влияние оказывает соотношение реагентов $\text{Cd} : \text{Phen}$. Так, в CH_3CN при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония в присутствии Phen при соотношении $\text{M} : \text{L}$, равным $1 : 2$, селективно образуется смешаннолигандный комплекс $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Проведение аналогичной реакции при соотношении $\text{Cd} : \text{Phen}$, равным $1 : 3$, приводит к образованию комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в качестве первой фракции и полимерного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]_n$ в качестве второй фракции. Использование DMF в качестве растворителя приводит к образованию *tris*-хелатного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.



На ход реакции комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) с додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионом в присутствии 1,10-фенантролина существенное влияние оказывает природа металла.

В случае цинка(II) на состав и строение образующихся соединений также оказывает влияние соотношение исходных реагентов. Так, при взаимодействии нитрата цинка(II) с додекагидро-*клозо*-додекаборатом тетрабутиламмония в присутствии Phen при

соотношении Zn : Phen, равным 1 : 3, селективно образуется *трис*-хелатный комплекс состава $[\text{Zn}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Проведение аналогичной реакции при соотношении M : L, равным 1 : 2, приводит к образованию смешаннокатионной соли $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]_2[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$.

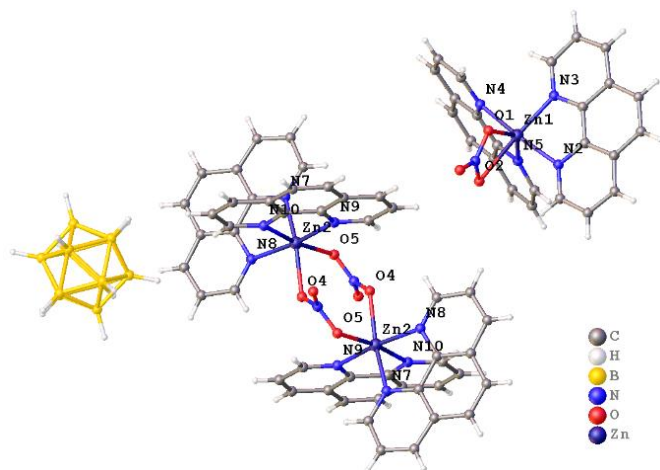
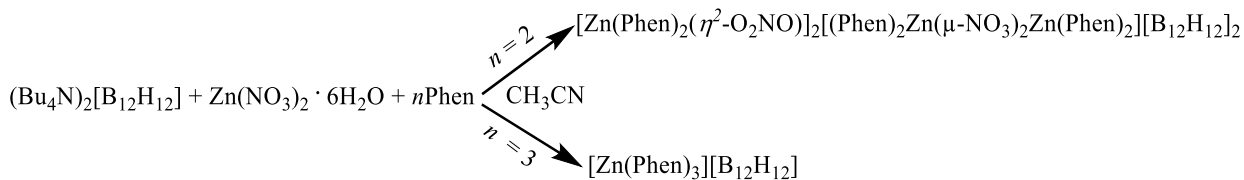
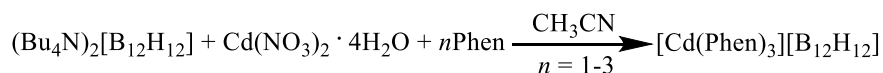


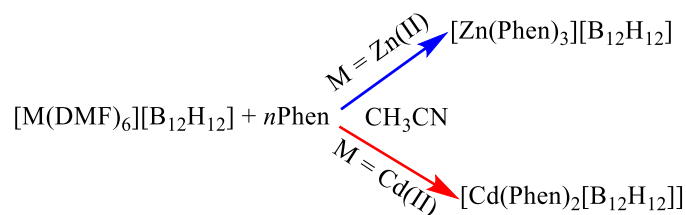
Рис. 5. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]_2[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$.

Согласно данным РСА, кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки (*P*-1) комплекса содержит один анион, один катион $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]^+$, половину биядерного комплексного катиона $[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2]^{2+}$ и две молекулы ацетонитрила (рис. 5). В катионе $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]^+$ длины связей Zn–N лежат в диапазоне 2.084(2)–2.163(2) Å, Zn–O составляют 2.086(2) и 2.427(2) Å. В катионе $[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2]^{2+}$ длины связей Zn–N лежат в диапазоне 2.0871(2)–2.163(2) Å, Zn–O составляют 2.149(2) и 2.205(2) Å.

Для всех реакций, проводимых с нитратом кадмия(II) в присутствии додекагидро-клозо-додекаборатного аниона, независимо от соотношения реагентов M : L селективно образуется *трис*-хелатный комплекс $[\text{Cd}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.



Использование комплексов $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (M = Zn(II), Cd(II)) в качестве прекурсоров в реакции комплексообразования с Phen независимо от соотношения металл : лиганд в случае Cd(II) приводит к селективному образованию смешаннолигандного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Для Zn(II) в тех же условиях образуется *трис*-хелатный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, описанный выше.

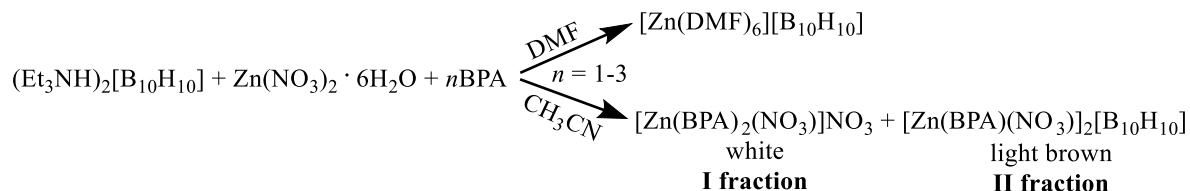


Следует отметить, что возможность образования кластерными анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) внутренней координационной сферы металла-комплексобразователя предопределяется природой металла. В первую очередь, это металлы – «мягкие» кислоты по Пирсону. Металлы Zn(II) и Cd(II), как известно, являются кислотами промежуточной группы, поэтому получение комплексов, в которых анионы $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) выполняли роль внутрисферного лиганда задача трудновыполнимая. Только наличие соответствующего по силе конкурентоспособного лиганда и более мягкого «жесткого» металла комплексобразователя, каковым является кадмий(II), позволяет решить данную задачу.

3. Комплексообразование в присутствии ВРА

В случае 2,2'-бипиридиламина реакции комплексообразования оказались наиболее чувствительными к малейшим изменениям параметров процесса.

В случае цинка(II) решить задачу получения комплексов, в которых атом Zn(II) координирует анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при наличии в качестве исходных компонентов нитрата цинка(II), декагидро-клого-декабората триэтиламмония и ВРА оказалось невозможным. При проведении реакции комплексообразования в CH_3CN в качестве первой фракции получены белые монокристаллы комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, а в качестве второй фракции - комплекс $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. При использовании в качестве растворителя DMF образуется малорастворимый комплекс $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.



Таким образом, выдвинутое предположение о том, что при формировании координационного полиэдра цинка(II) в присутствии азаетероциклических лигандов необходимо минимизировать количество конкурирующих кислородсодержащих лигандов, оказалось корректным для ВРА.

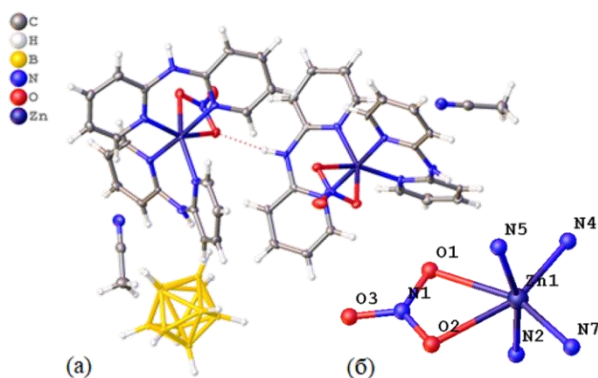
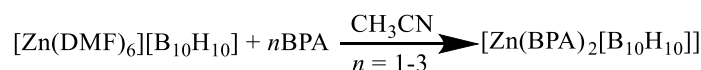


Рис. 6. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (а) и координационное окружение атома $\text{Zn}(\text{II})$ (б), апикальные позиции при этом заняты двумя атомами N от двух разных лигандов.

Использование в качестве исходного реагента $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ позволило решить задачу получения первого примера смешаннолигандного комплекса цинка(II) $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, в котором кластерный анион бора координирован атомом металла.



Аналогично комплексу $[\text{Cd}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$, в комплексе $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (рис. 7а) атом $\text{Zn}(\text{II})$ находится в квази-октаэдрическом окружении (рис. 7б), образованном апикальным ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $\text{B}(1)\text{--}\text{B}(2)$ и четырьмя атомами азота от двух молекул ВРА. Расстояния $\text{Zn--B}(\text{H})$ составляют 2.650(2) и 2.743(2) Å, $\text{Zn--H}(\text{B})$ 2.07(2) и 2.41(2) Å, углы ZnHB равны 95° и 107°. Длины связей Zn--N в комплексе находятся в диапазоне 2.076(2)–2.079(2) Å.

Проведение реакции комплексообразования нитрата кадмия(II) в присутствии ВРА приводит к селективному образованию смешаннолигандного комплекса.



Реакции комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) с додекагидро-*клозо*-декаборатным анионом в присутствии ВРА оказались также чувствительными к малейшим изменениям параметров процесса.

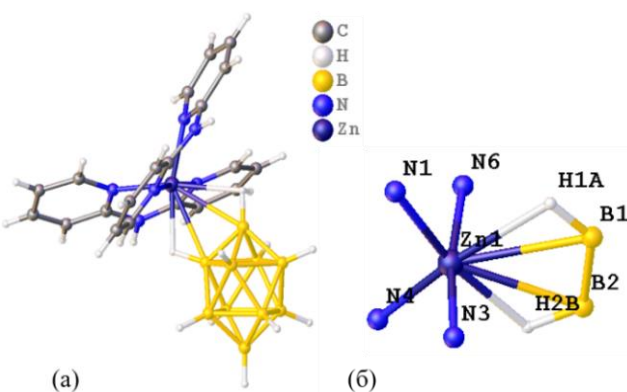
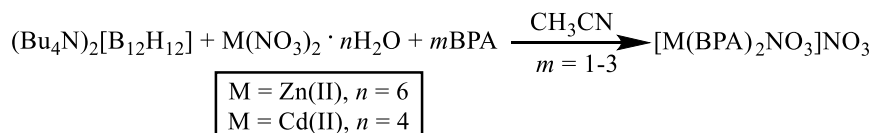


Рис. 7. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (а) и координационное окружение атома $\text{Zn}(\text{II})$ (б).

Так, взаимодействие нитратов цинка(II) или кадмия(II) с додекагидро-клозо-додекаборатом тетрабутиламмония в присутствии ВРА привело к выделению в качестве основного продукта смешаннолигандного комплекса $[M(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ ($M = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$), не содержащего додекагидро-клозо-додекаборатного аниона.



Решить задачу получения комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с ВРА, содержащих додекагидро-клозо-додекаборатный анион, удалось с использованием в реакциях комплексообразования предварительно полученных комплексов – прекурсоров $[M(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($M = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$).

Взаимодействие $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с ВРА в CH_3CN привело к селективному выделению смешаннолигандного комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, в котором додекагидро-клозо-додекаборатный анион выступает в качестве противоиона. При использовании $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ из реакционного раствора ($[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] / \text{ВРА} / \text{CH}_3\text{CN}$) выделен комплекс $[\text{Cd}(\text{BPA})_2[\mu\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]]_2$, в котором атомы кадмия(II) координируют два аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, образуя димер. Ввиду низкой термодинамической стабильности димера, во времени он переходит в смешаннолигандный комплекс $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

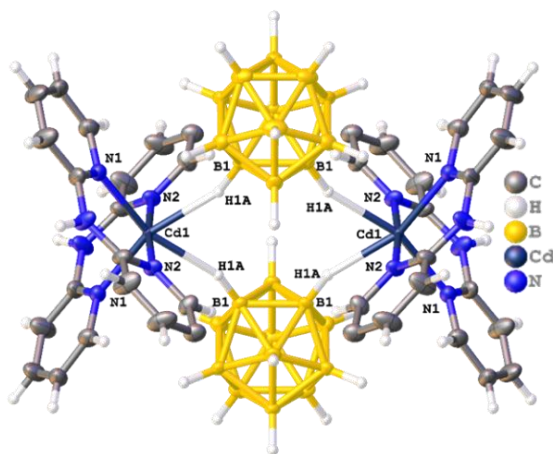
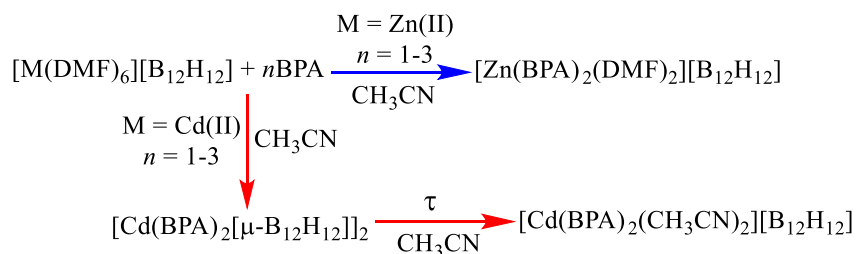


Рис. 8. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{BPA})_2[\mu\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]]_2$.

Согласно данным РСА, в комплексе $[\text{Cd}(\text{BPA})_2[\mu\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]]_2$ атомы $\text{Cd}(\text{II})$ двух фрагментов $[\text{Cd}(\text{BPA})_2]^{2+}$ связывают два мостиковых аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (рис. 8). В комплексе искаженное октаэдрическое окружение металла образовано четырьмя атомами азота от двух молекул ВРА (длины связи $\text{Cd}-\text{N}$ 2.268(4) и 2.237(4) Å) и двумя атомами водорода от двух анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (расстояние $\text{Cd}-\text{H}$ 2.27 Å, угол

Cd–H–B равен 154.8°).

Монокристаллы комплекса $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 9) построены из анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, комплексных катионов $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ и сольватных молекул ацетонитрила. В триклинной элементарной ячейке ($P-1$) анион и катион расположены в центре инверсии. Катионно-анионные слои связаны между собой $\text{C}(\text{N})\text{H}\dots\text{B}$ и $\text{C}(\text{N})\text{H}\dots\text{HB}$ контактами таким образом, что анион находится в окружении трех катионов $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$. Длины наиболее коротких межмолекулярных $\text{NH}\dots\text{B}$ контактов составляют 2.72 и 2.73 Å, а $\text{NH}\dots\text{HB}$ контактов 2.20 и 2.22 Å.

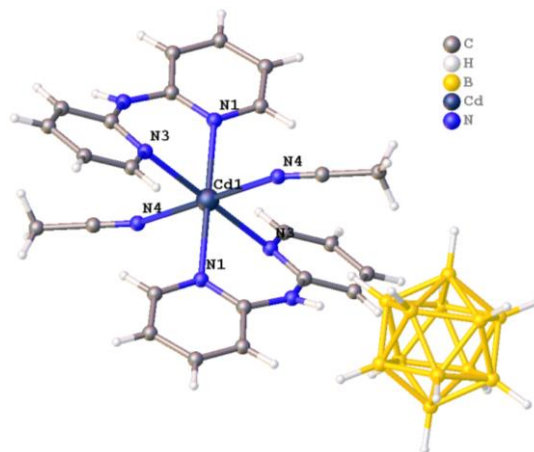


Рис. 9. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Комплексообразование цинка(II) и кадмия(II) с анионами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в присутствии производных бензимидазола L^1 или L^2

Фенилсодержащие производные бензимидазола 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленаанилин $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (L^1) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ (L^2) с линкерными $\text{C}=\text{N}$ или $\text{N}=\text{N}$ группами соответственно, синтезированы в качестве потенциальных люминофоров. Определены наиболее оптимальные условия образования смешаннолигандных комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ с данными органическими лигандами и кластерными анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$).

Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы различными методами физико-химического анализа. Для некоторых соединений выполнено рентгеноструктурное исследование.

При взаимодействии эквимольных соотношений нитрата цинка(II), лигандов L в присутствии триэтиламмониевой соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ выделяются однотипные комплексы $[\text{ZnL}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$), в которых органические лиганды бидентатно координированы атомом металла.

Проведение аналогичной реакции комплексообразования из нитрата кадмия(II) с органическим лигандом L^2 приводит к образованию комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$. В случае лиганда L^1 из реакционной смеси были одновременно выделены смешаннолигандные 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 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, которые разделяли механически для проведения физико-химических исследований.

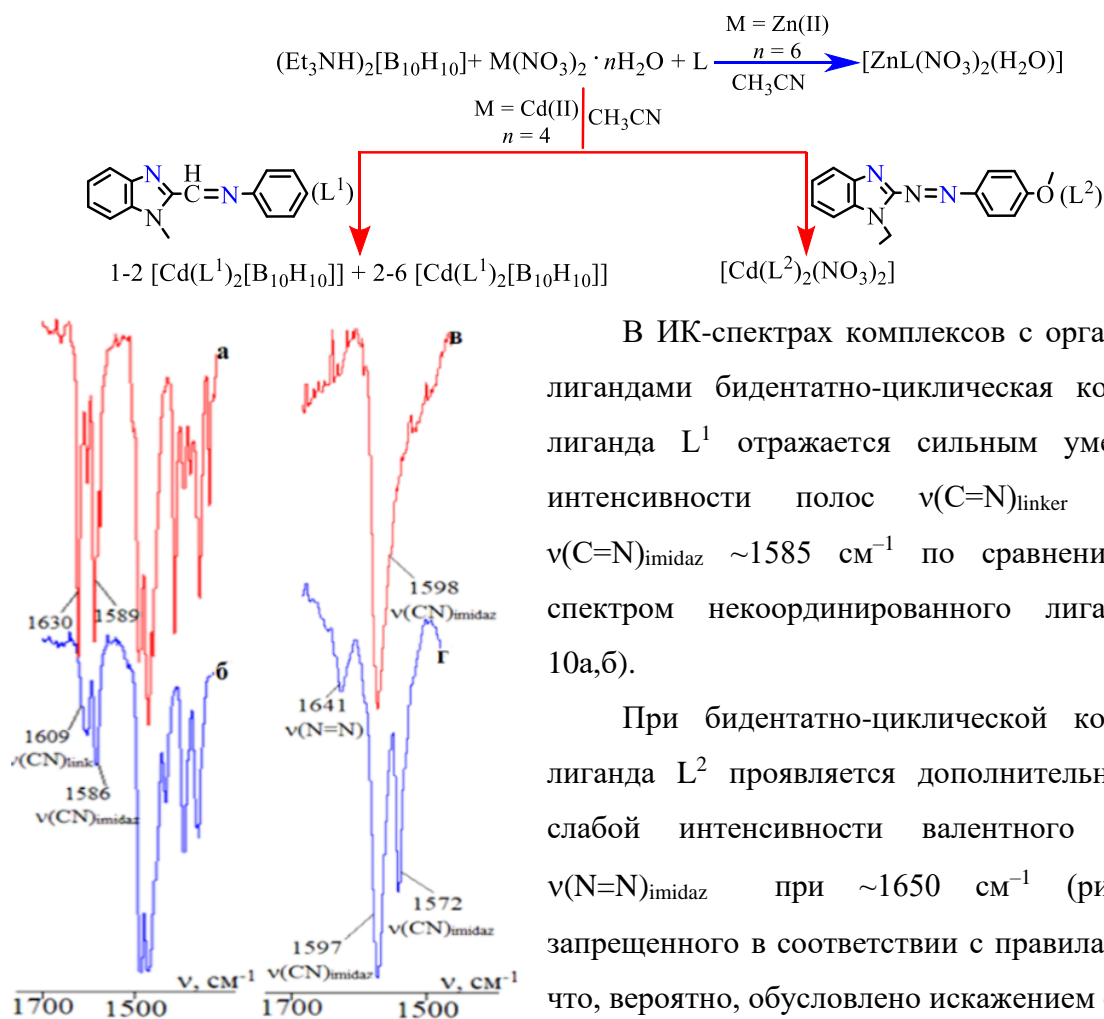


Рис. 10. Фрагмент ИК-спектров лигандов L^1 (а) и L^2 (б) и комплексов $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (б) и $[\text{ZnL}^2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (г).

В ИК-спектрах комплексов с органическими лигандами бидентатно-циклическая координация лиганда L^1 отражается сильным уменьшением интенсивности полос $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{linker}} \sim 1630$ и $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}} \sim 1585 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с ИК-спектром некоординированного лиганда (рис. 10а,б).

При бидентатно-циклической координации лиганда L^2 проявляется дополнительная полоса слабой интенсивности валентного колебания $\nu(\text{N}=\text{N})_{\text{imidaz}}$ при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ (рис. 10в,г), запрещенного в соответствии с правилами отбора, что, вероятно, обусловлено искажением симметрии молекулы лиганда при координации через атом азота имидазольной группы и наличием дальних контактов центрального атома металла с атомом

азота линкерной $\text{N}=\text{N}$ -группы.

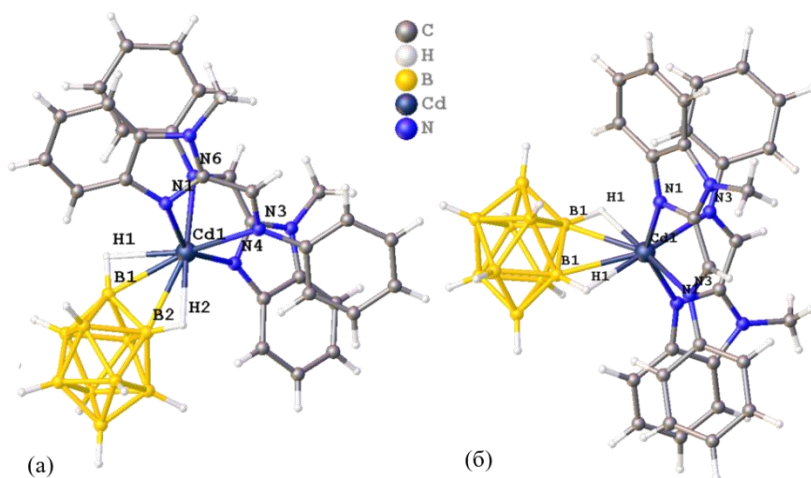


Рис. 11. Структуры комплексов 1-2 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ (а) и 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (б).

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. 11а) и 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (рис. 11б) атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-κлозо-декаборатного аниона и четырьмя атомами N двух молекул L^1 . Анион

$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координирован атомом металла двумя трехцентровыми двухэлектронными

связями (МНВ) апикальным ребром в комплексе 1-2 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ и ребром, соединяющим два экваториальных пояса в комплексе 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$. Таким образом, полученные соединения являются позиционными изомерами.

В **1-2 изомере** расстояния Cd–В(Н) составляют 2.492(3) и 2.555(3) Å, Cd–Н(В) – 2.27(3) и 2.25(3) Å, углы CdНВ – 88.358 и 91.706°, длины связей Cd–N лежат в диапазоне 2.300(2)–2.450(2) Å. В **2-6 изомере** длины связей Cd–В(Н) составляют 2.591(3) Å, Cd–Н(В) – 2.12(3) Å, углы CdНВ – 91.706°, длины связей Cd–N – 2.2816(18) и 2.4589(18) Å.

Проведение реакции комплексообразования с использованием в качестве исходных реагентов комплексов $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (M = Zn(II), Cd(II)) привело к селективному образованию комплекса 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (в случае лиганда L^1) и смешаннолигандных комплексов $[\text{M}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (M = Zn(II), Cd(II)) в случае лиганда L^2 .

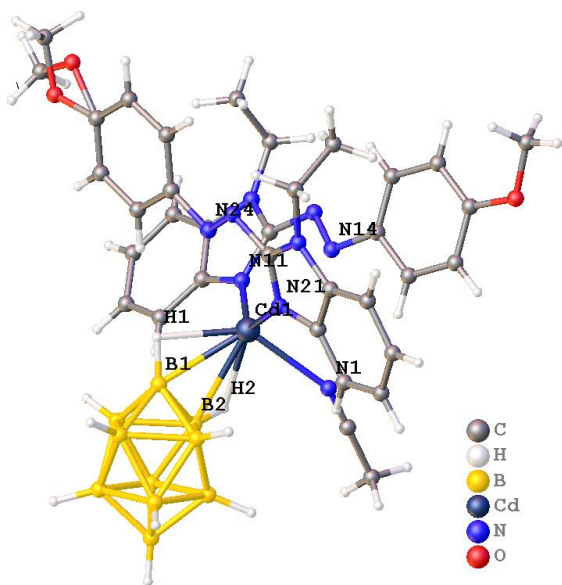
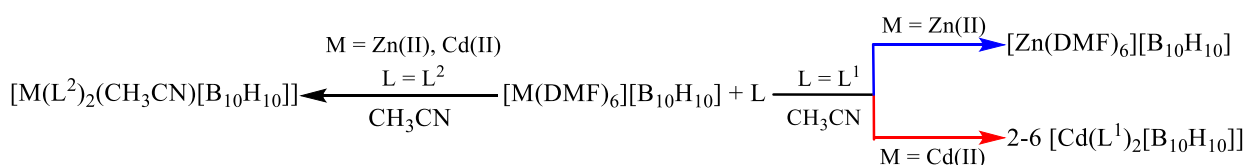


Рис. 12. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

2.2990(15) и 2.2558(15) Å, соответственно.

Реакции комплексообразования Zn(II) и Cd(II) с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в присутствии органических лигандов-производных бензимидазола L^1 и L^2 проводили, используя предварительно полученные прекурсоры $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (M = Zn(II), Cd(II)). Стоит отметить, что природа металла-комплексообразователя оказывает существенное влияние на состав и строение образующихся соединений.

Согласно данным РСА, в комплексе $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координирован атомом металла апикальным ребром В(1)–В(2) (рис. 12). Расстояния Cd–В(1) и Cd–В(2) составляют 2.482(2) и 2.730(2) Å. Координационный полиэдр атома Cd(II) – искаженный тетраэдр. Атомы азота N(14) и N(24) образуют укороченные внутримолекулярные контакты с атомом Cd(II) (2.71 и 2.80 Å) в направлениях. Таким образом, координационное окружение атома Cd(II) можно рассматривать как 4 + 2. Расстояния Cd–N(11) и Cd–N(21) составляют

В случае цинка, независимо от соотношения исходных реагентов и природы органического лиганда образуются *трис*-хелатные комплексы состава $[\text{Zn}(\text{L}^n)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($n = 1, 2$). В случае кадмия(II) получены комплексные соединения $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, в которых додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион координирован атомом кадмия(II) трехцентровыми двухэлектронными связями.

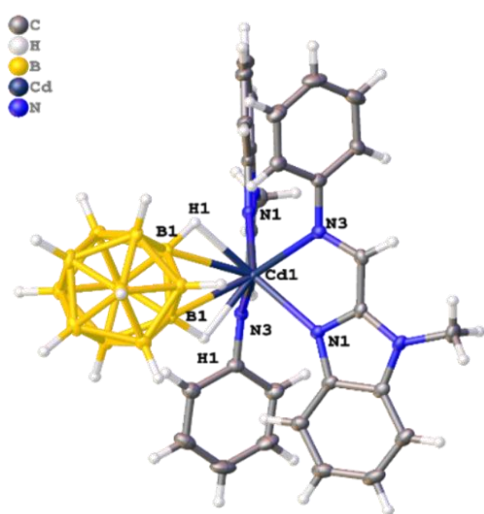
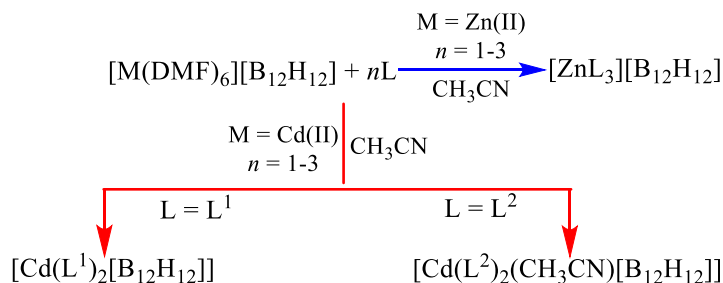


Рис. 13. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

$\text{Cd}-\text{N}$ иминиевого фрагмента $2.405(2) \text{ \AA}$.

Строение комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 14) совпадает со строением комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в искаженном тетраэдрическом окружении, координация аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ атомом металла осуществляется трехцентровой двухэлектронной связью (МНВ). Расстояние $\text{Cd}-\text{H}$ составляет 2.03 \AA , $\text{Cd}-\text{B}(1) 2.732(2) \text{ \AA}$, $\text{Cd}-\text{B}(2) 3.14 \text{ \AA}$, угол $\text{CdHB} - 115^\circ$. Два лиганда L^2 координированы через имидазольный атом азота, длины связи $\text{Cd}-\text{N}(1)$ и $\text{Cd}-\text{N}(5)$ составляют $2.2273(12)$ и $2.2955(13) \text{ \AA}$. Четвертое

Согласно данным РСА, в структуре $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 13) атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул L^1 . Анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ координирован атомом металла двумя трехцентровыми двухэлектронными связями (МНВ). Расстояния $\text{Cd}-\text{B}(\text{H})$ составляют $2.681(2) \text{ \AA}$, $\text{Cd}-\text{H}(\text{B}) - 2.22 \text{ \AA}$. Углы CdHB составляют 101° . Длины связей $\text{Cd}-\text{N}$ имидазольного фрагмента L^1 составляет $2.316(2) \text{ \AA}$,

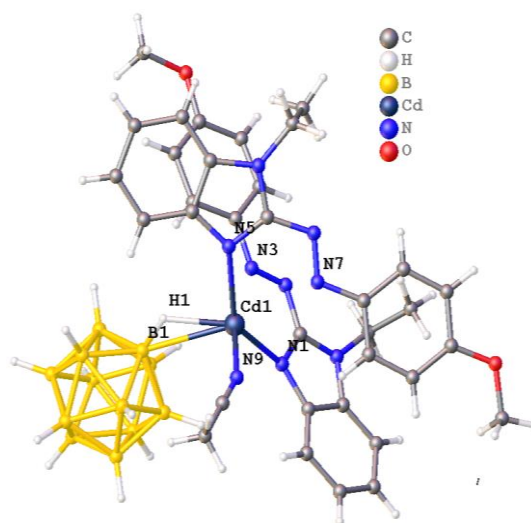


Рис. 14. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

координационное место занято ацетонитрилом, длина связи Cd–N(9) равна 2.3141(15) Å. Атомы азота N(3) и N(7) образуют укороченные внутримолекулярные контакты с атомом Cd(II) (2.60 и 2.72 Å). Таким образом, координационное окружение центрального атома можно рассматривать как 4 + 2.

Люминесцентные свойства смешаннолигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) с производными бензимидазола (L^1 , L^2) и неорганическими анионами-лигандами Cl^- , $(NO_3)^-$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

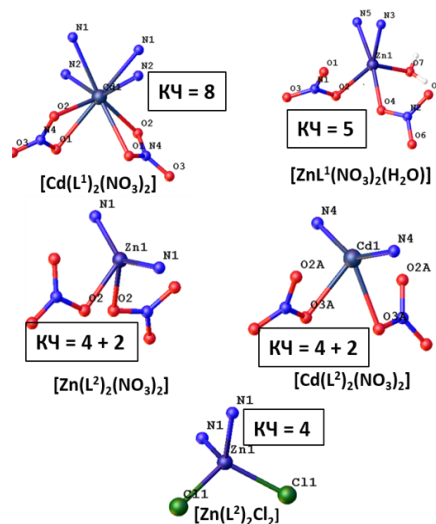
Изучены особенности электронных спектров поглощения и люминесцентные свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с производными бензимидазола L^1 и L^2 , в состав которых помимо L входят анионы-лиганды Cl^- , $(NO_3)^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Соединения Zn(II) и Cd(II) в твердом состоянии при УФ-возбуждении излучают в зелено-красной (510–680 нм) для L^1 и красной (640–730 нм) для L^2 спектральной области, что обусловлено, в основном, типом линкерной группы и различными размерами π -сопряженной системы.

Для трех пар соединений цинка(II) и кадмия(II): $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ и $[Cd(L^1)_2Cl_2]$, $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$ и $[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$, $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ и $[Cd(L^2)_2(NO_3)_2]$ относительные интенсивности полос эмиссии соединений цинка(II) выше, чем у соединений кадмия(II), что согласуется с известными данными. Яркость люминесценции обоих лигандов L^1 и L^2 при их координации возрастает в большинстве соединений. При понижении температуры интенсивность люминесценции лигандов и всех комплексов также возрастает, в среднем, на порядок величины (таблица 1).

Таблица 1. Положение полосы люминесценции и интенсивность люминесценции в максимуме полосы ($\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм).

Соединение	Интенсивность люминесценции (а.е.)		Положение полосы люминесценции (нм)	
	295K	77K	295 K	77 K
L^1	10	150	560	540
$[Zn(L^1)_2Cl_2]$	1960	3500	522	569
$[Cd(L^1)_2Cl_2]$	420	2500	530	537
$[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$	3	40	570, 680	653
$[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$	150	1000	512	511
$[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$	8	80	685	645
L^2	4	90	700	690
$[Zn(L^2)_2Cl_2]$	7.3	36	730	735
$[Cd(L^2)_2Cl_2]$	40	310	640	650
$[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$	142	1600	675	715
$[Cd(L^2)_2(NO_3)_2]$	12	210	670	675
$[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$	1	9	680	705



В серии из пяти соединений с лигандом L^1 , комплекс $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ обладает наиболее интенсивной люминесценцией, а комплексы $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$ и $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ - наиболее слабой, что свидетельствует о минимальных безызлучательных потерях в комплексе цинка(II) и максимальных в комплексах Cd(II), что, вероятно, обусловлено большой и малой «жесткостью» структуры лиганда L^1 в соединениях, соответственно.

В ряду соединений с лигандом L^2 с известными кристаллическими структурами $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$, $[Cd(L^2)_2(NO_3)_2]$, $[Zn(L^2)_2Cl_2]$, и $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ интенсивность люминесценции уменьшается от высокой до низкой (таблица 1). При координации интенсивность люминесценции лиганда L^2 в комплексе $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ значительно возрастает, а в комплексе $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ понижается.

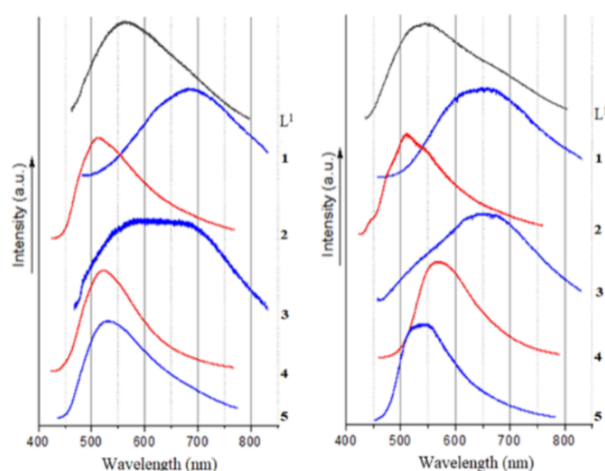


Рис. 15. Спектры люминесценции L^1 , $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (1), $[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$ (2), $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$ (3), $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ (4), $[Cd(L^1)_2Cl_2]$ (5) при 295К (левый) и 55К (правый), $\lambda_{возб} = 405$ нм.

ВН...НС (2.30–2.54 Å) в $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ приводят к батохромному смещению полосы люминесценции при координации.

При координации L^2 для всех комплексов, за исключением $[Zn(L^2)_2Cl_2]$, наблюдается гипсохромный сдвиг полосы флюоресценции, что определяется делокализацией электронной плотности в лиганде (рис. 16). Форма полосы люминесценции в спектрах комплексов с координированным лигандом L^2 и свободного L^2 идентична, что свидетельствует об одинаковом внутрилигандном характере излучения.

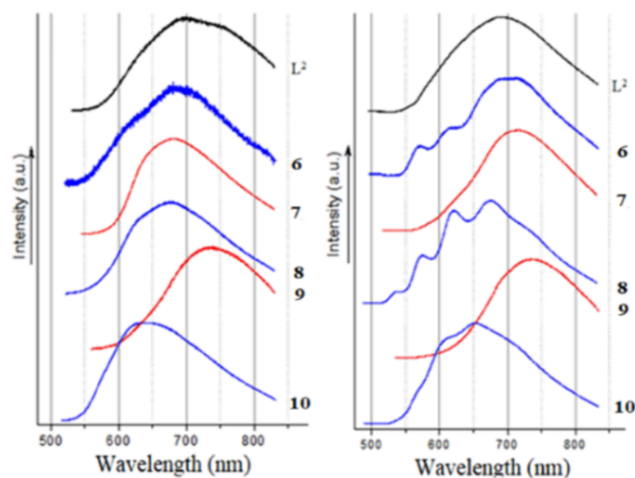


Рис. 16. Спектры люминесценции L^2 , $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ (6), $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ (7), $[Cd(L^2)_2(NO_3)_2]$ (8), $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ (9), $[Cd(L^2)_2Cl_2]$ (10) при 295К (левый) и 55К (правый), $\lambda_{возб} = 405$ нм.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование и изучена реакционная способность кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в реакциях комплексообразования металлов «промежуточной» группы по Пирсону ($M = Zn(II), Cd(II)$) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов.

2. Определены условия образования и разработаны оригинальные методики синтеза комплексных соединений $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и азагетероциклическими лигандами L ($L = BPA, Bipy, Phen$) – модельных систем для получения соединений с заданными функциональными свойствами, представляющими практический интерес.

3. На базе модельных систем получены и охарактеризованы первые примеры координационных соединений $Zn(II)$ и $Cd(II)$ кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и фенилсодержащими производными бензимидазола L^1 и L^2 с линкерными группами $C=N$ или $N=N$ соответственно, – потенциальными люминофорами.

4. Установлена специфика формирования координационных полиэдров металлов с участием производных бензимидазола. Лиганду L^1 свойственна бидентатно-циклическая координация с образованием пятичленных металлоциклов. В случае лиганда L^2 возможна как бидентатно-циклическая, так и монодентатная координация, причем при монодентатной координации возможна реализация КЧ ($M(II) = 4 + 2$), что обусловлено наличием внутримолекулярного контакта атома металла с атомом азота линкерной $N=N$ -группы.

5. Методом РСА определено строение 26 новых координационных соединений, в том числе первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), координированными многоцентровыми связями (МНВ) или М-Н(В): $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot DMF$, $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$, $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]_2 \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]] \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^1)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN$, в том числе позиционные изомеры: **1-2** $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ и **2-6** $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$.

6. В ряду координационных соединений $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с лигандами-люминофорами проанализированы интенсивность люминесценции и положение полосы излучения в зависимости от состава и структуры комплексов. Учтены структурные факторы, влияющие на величину безызлучательных потерь и, соответственно, на интенсивность люминесценции. Обнаружено увеличение интенсивности люминесценции в

синтезированных соединениях на один или два порядка по сравнению с некоординированными лигандами.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Е.А. Малинина. Синтез и строение $[M(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ ($M = Zn(II), Cd(II)$) – прекурсоров для твердофазного синтеза *трис*-хелатных комплексов $[M(L)_3][B_{10}H_{10}]$ / Е.А. Малинина, **С.Е. Короленко**, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, В.В. Авдеева, Н.Т. Кузнецов. // ЖНХ. – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1543.

2. **С.Е. Короленко**. Синтез, строение и свойства комплексов цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора $[M(solvent)_6][B_nH_n]$ ($M = Zn(II), Cd(II)$; $solvent = DMF, DMSO$; $n = 10, 12$) / С.Е. Короленко, Л.В. Гоева, А.С. Кубасов, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. // ЖНХ. – 2020. – Т. 65, № 6. – С. 778.

3. **S.E. Korolenko**. Zinc(II) and cadmium(II) complexes with the decahydro-*closo*-decaborate anion and phenyl-containing benzimidazole derivatives with linker N=N or C=N group / S.E. Korolenko, E.A. Malinina, V.V. Avdeeva, A.V. Churakov, S.E. Nefedov, A.S. Kubasov, A.S. Burlov, L.N. Divaeva, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. // Polyhedron. – 2021. – V. 194. – P. 114902.

4. **S.E. Korolenko**. Features of the formation of zinc(II) and cadmium(II) complexes with the inner-sphere and outer-sphere position of the decahydro-*closo*-decaborate anion in the presence of azaheterocyclic ligands / S.E. Korolenko, A.S. Kubasov, L.V. Goeva, V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov. // Inorg. Chim. Acta. – 2021. – V. 520. – P. 120315.

5. **С.Е. Короленко**. Реакционная способность декагидро-*клозо*-декаборатного аниона в реакциях комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) в присутствии азаетероциклических лигандов L: синтез и строение / С.Е. Короленко, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов. // Сборник тезисов VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 2018. С. 228.

6. **С.Е. Короленко**. Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка (II) и кадмия (II) с *клозо*-декаборатным анионом и O- и N - содержащими лигандами / С.Е. Короленко, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, А.В. Чураков, Н.Т. Кузнецов // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 2019. С. 76.

7. Е.А. Malinina. Boron cluster anions $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) in the synthesis of zinc(II) and cadmium(II) complexes with imidazole derivatives: structural features and properties / Е.А. Malinina, **S.E. Korolenko**, L.V. Goeva, A.V. Churakov, N.T. Kuznetsov // 5TH EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE, 2019. P. 283.