

3.3.1.2. Система $M^{2+} / [B_{12}H_{12}]^{2-} / \text{Bipy}$

Учитывая результаты, полученные для аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, при проведении реакций комплексообразования с додекагидро-κлозо-додекаборатным анионом синтез проводили в CH_3CN .

В случае 2,2'-бипиридила независимо от природы металла, соотношения и природы исходных реагентов образуются *трис*-хелатные комплексы $[M(\text{Bipy})_3][B_{12}H_{12}]$ ($M = \text{Zn(II)}$ (**12**), Cd(II) (**13**)) (схема 8).

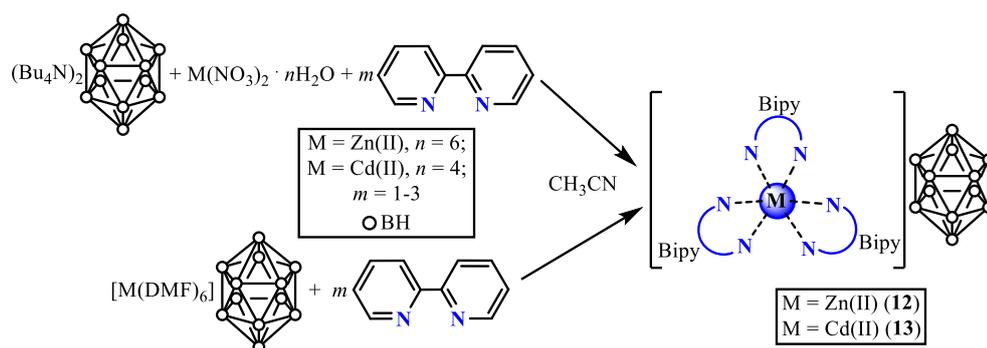


Схема 8. Синтез комплексов **12** · 4 CH_3CN и **13**.

Для комплекса $[Zn(\text{Bipy})_3][B_{12}H_{12}] \cdot 4CH_3CN$ (**12** · 4 CH_3CN) выполнено рентгеноструктурное исследование.

Кристаллы соединения **12** · 4 CH_3CN (рис. 42) построены из анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и комплексных катионов $[Zn(\text{Bipy})_3]^{2+}$. В моноклинной элементарной ячейке ($C2/c$) комплекса **12** · 4 CH_3CN анион и катион находятся в частной позиции на оси второго порядка.

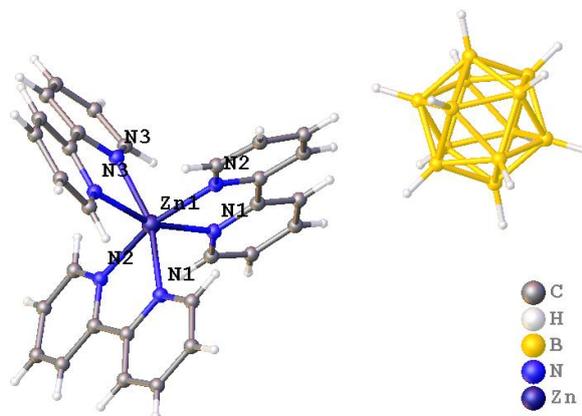


Рисунок 42. Структура комплекса $[Zn(\text{Bipy})_3][B_{12}H_{12}] \cdot 4CH_3CN$ (**12** · 4 CH_3CN).

Искаженное октаэдрическое окружение атома Zn(II) формируют шесть атомов азота от трех молекул 2,2'-бипиридила. Длины связей Zn–N находятся в диапазоне 2.146(3)–2.187(3) Å.

Чередующиеся в шахматном порядке катионы $[Zn(\text{Bipy})_3]^{2+}$ и анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ образуют слои, отделенные друг от друга молекулами растворителя (рис. 43а). Расположенные друг над другом в углах параллелограмма катионы и анионы образуют каналы, которые заполнены разупорядоченными молекулами ацетонитрила. Анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, окруженный с шести сторон катионами, связан с ними короткими СН...НВ и СН...В контактами, наиболее сильные из которых представлены на поверхности Хиршфельда аниона красными пятнами (рис. 43б).

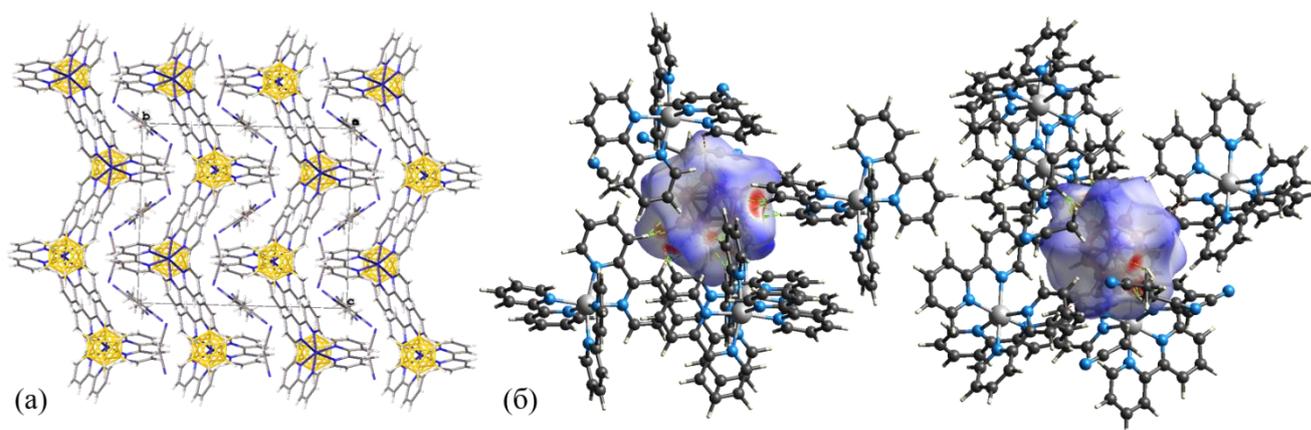


Рисунок 43. Кристаллическая упаковка комплекса $12 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (а), поверхность Хиршфельда для аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации межмолекулярных взаимодействий (б).

3.3.2. Комплексообразование в присутствии Phen

3.3.2.1. Система $\text{M}^{2+} / [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} / \text{Phen}$

Ход реакций комплексообразования в присутствии 1,10-фенантролина принципиально отличается от процессов, рассмотренных выше. Для реакций, проводимых с нитратом цинка(II), анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и Phen, существенное влияние оказывает природа растворителя.

При проведении реакции комплексообразования в DMF из реакционного раствора в результате фракционной кристаллизации во времени выделены

следующие продукты: *трис*-хелатный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**14**) в качестве первой фракции, смешаннолигандный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**15**) (2-я фракция) и комплекс $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**1**) в качестве третьей фракции (Схема 9).

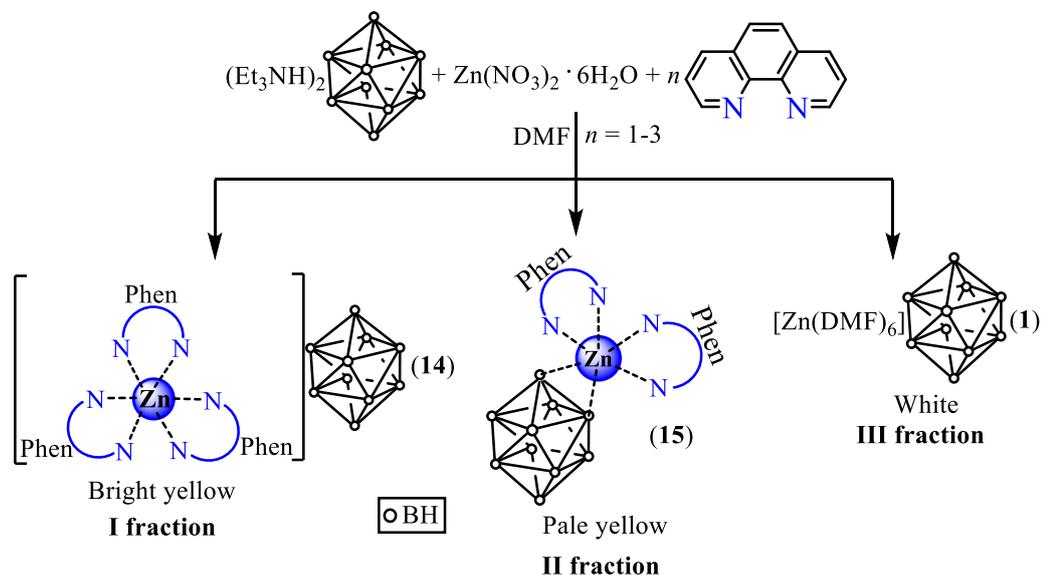


Схема 9. Взаимодействие цинка(II) с декагидро-клозо-декаборатным анионом в присутствии Phen в DMF.

Совершенно иначе протекает та же реакция в CH_3CN . В качестве основного продукта селективно образуется смешаннолигандный комплекс **15**. Следует отметить, что использование комплекса $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в качестве прекурсора в реакции комплексообразования независимо от соотношения реагентов $\text{M} : \text{L}$ также приводит к селективному образованию комплекса **15** (схема 10).

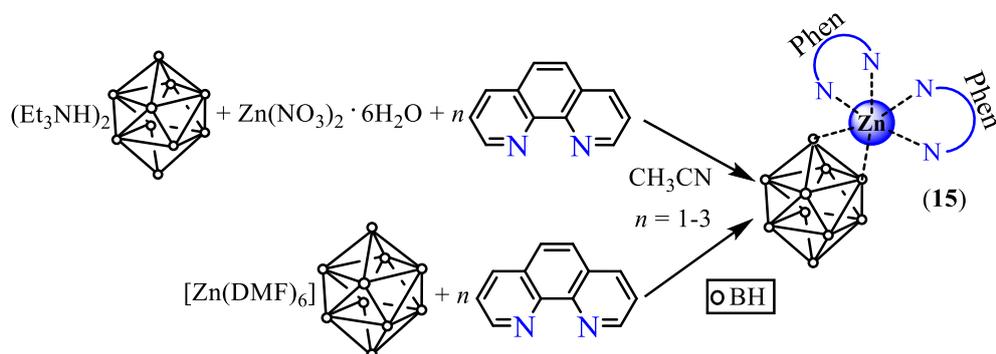


Схема 10. Синтез комплекса **15**.

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-κлозо-декаборатом триэтиламмония в присутствии Phен при соотношении $\text{M} : \text{L}$, равным $1 : 2$, селективно образуется смешаннолигандный комплекс $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**16**). Проведение аналогичной реакции комплексообразования при соотношении $\text{Cd} : \text{Phen}$, равным $1 : 3$, приводит к образованию комплекса **16** в качестве первой фракции и полимерного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]_n$ (**17**) в качестве второй фракции. Использование DMF в качестве растворителя приводит к выделению *трис*-хелатного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**18**) (схема 11).

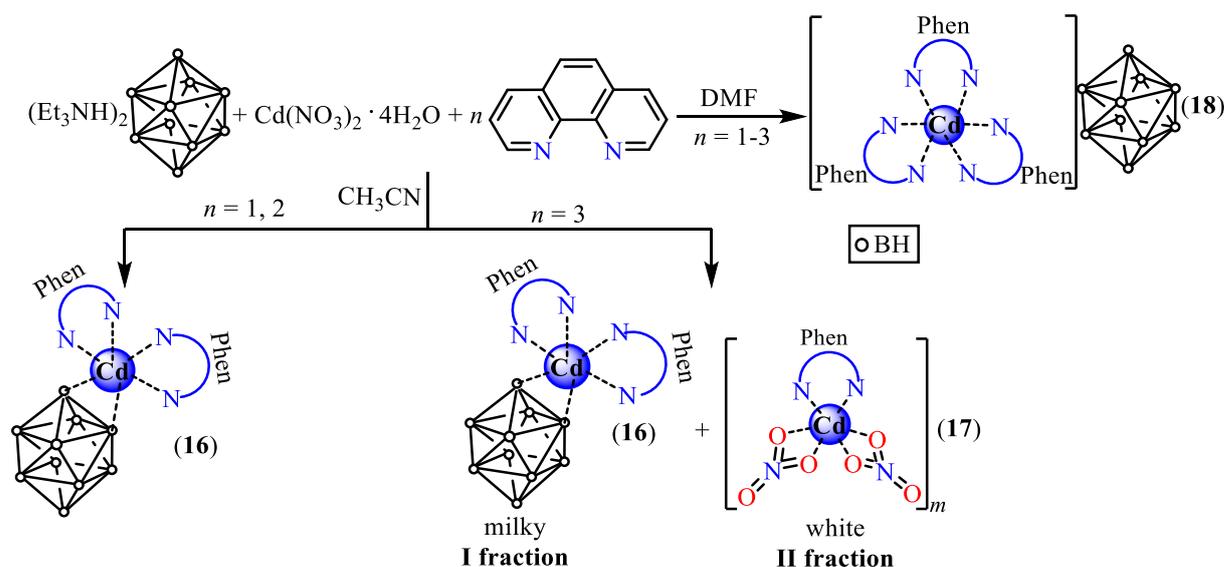


Схема 11. Синтез комплексов **16–18**.

Для комплекса **17** выполнено рентгеноструктурное исследование, согласно которому данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/c$). Кристаллографически независимая часть элементарной ячейки содержит один атом $\text{Cd}(\text{II})$, нитрат-ион и половину молекулы Phен. Атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в искаженном октаэдрическом окружении, если принять, что η^2 -координированные нитрато-группы занимают одно координационное место. Молекула Phен и η^2 -координированные анионы $(\text{NO}_3)^-$ занимают экваториальную позицию, и один атом кислорода каждой нитрогруппы занимает апикальные позиции двух соседних атомов кадмия, образуя 1D-полимер (рис. 44). Длины связей $\text{Cd}-\text{N}$ составляют $2.307(2) \text{ \AA}$, $\text{Cd}-\text{O}_{\text{экр}} - 2.370(2) \text{ \AA}$ и $2.555(2) \text{ \AA}$, а $\text{Cd}-\text{O}_{\text{апик}} - 2.5051(17) \text{ \AA}$.

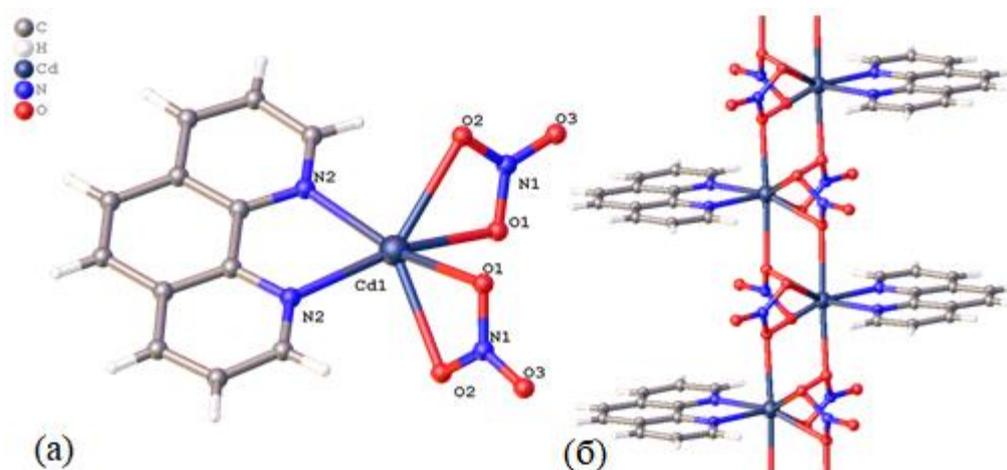


Рисунок 44. Мономерное звено (а) в полимерной структуре комплекса $[Cd(Phen)(NO_3)_2]_n$ (17) (б).

3.3.2.2. Система $M^{2+} / [B_{12}H_{12}]^{2-} / Phen$

На ход реакции комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) с додекагидро-κлозо-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-κлозо-додекаборатом тетрабутиламмония в присутствии Phen при соотношении $M : L$, равным $1 : 3$, селективно образуется *трис*-хелатный комплекс состава $[Zn(Phen)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 3CH_3CN$ (19 \cdot $3CH_3CN$). Проведение аналогичной реакции комплексообразования при соотношении $Zn : Phen$, равным $1 : 2$, приводит к образованию смешаннокатионной соли $[Zn(Phen)_2(\eta^2-O_2NO)]_2[(Phen)_2Zn(\mu-NO_3)_2Zn(Phen)_2][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 1.5CH_3CN$ (20 \cdot $1.5CH_3CN$) (схема 12).

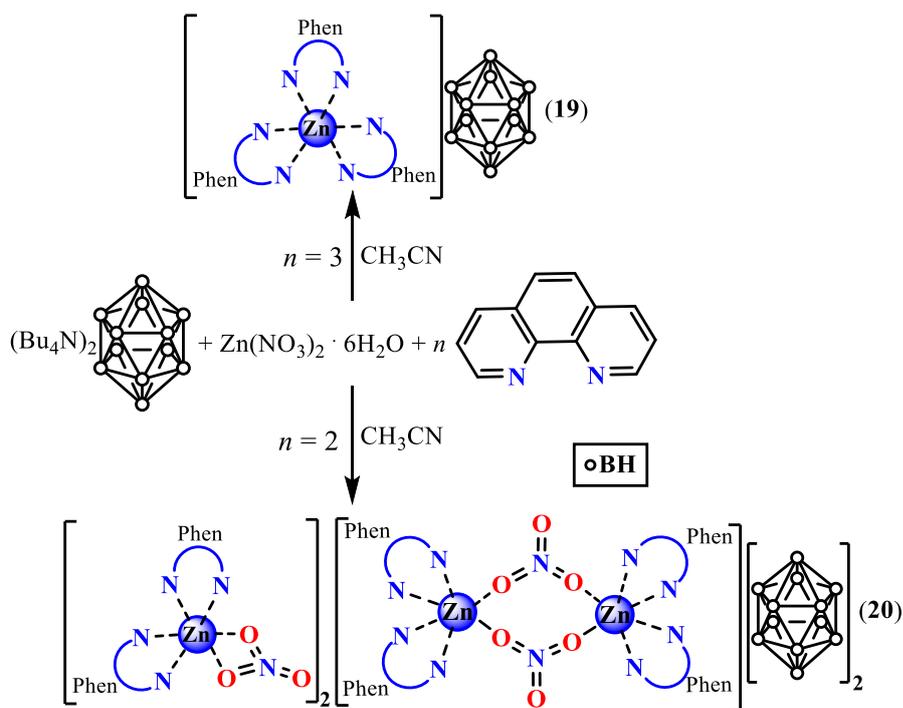


Схема 12. Синтез комплексов **19** · 3CH₃CN и **20** · 1.5CH₃CN.

Очевидно, что в условиях недостатка органического лиганда Phen, координационный полиэдр цинка(II) дополняется нитрато-группой.

Для всех реакций, проводимых с нитратом кадмия(II) независимо от соотношения реагентов М : L, образуется *трис*-хелатный комплекс [Cd(Phen)₃][B₁₂H₁₂] (**21**) (схема 13).

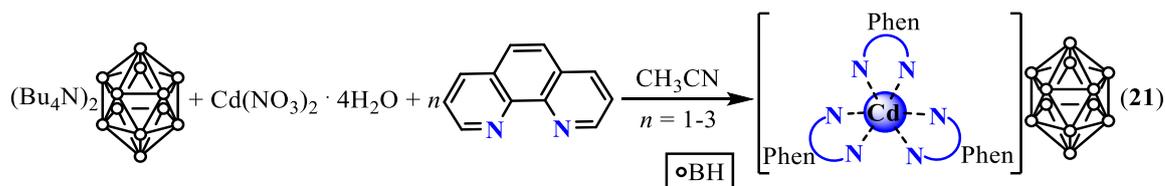


Схема 13. Синтез комплекса **21**.

Следует отметить, что использование комплексов [M(DMF)₆][B₁₂H₁₂] (M = Zn(II), Cd(II)) в качестве прекурсоров в реакции комплексообразования с Phen независимо от соотношения реагентов металл : лиганд в случае Cd(II) приводит к селективному образованию смешаннолигандного комплекса [Cd(Phen)₂[B₁₂H₁₂]] (**22**) с додекагидро-κлозо-додекаборатным анионом, координированным атомом металла (схема 14). Для Zn(II) в тех же условиях образуется *трис*-хелатный комплекс **19** · 3CH₃CN, описанный выше.

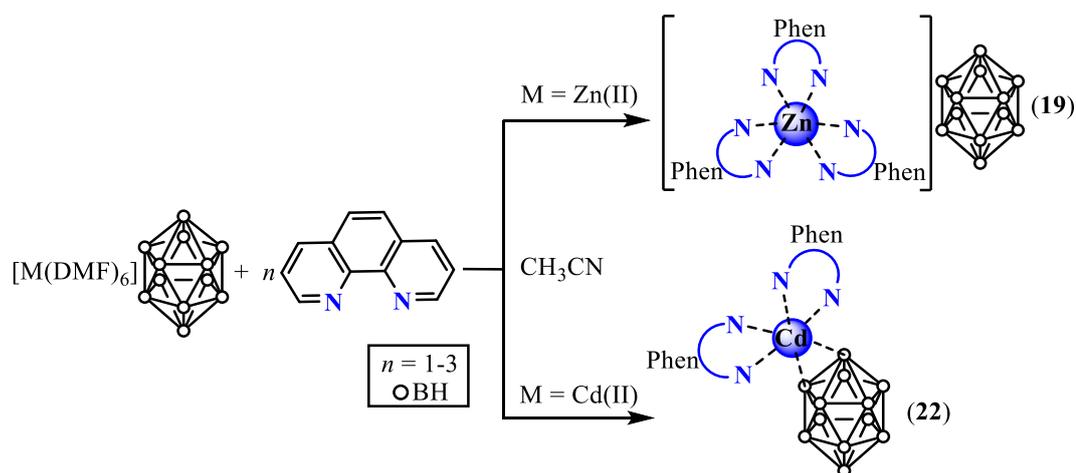


Схема 14. Синтез комплексов **19** · 3CH₃CN и **22**.

Следует отметить, что возможность вхождения кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) во внутреннюю координационную сферу металла-комплексообразователя предопределяется природой металла. В первую очередь, это металлы – «мягкие» кислоты по Пирсону (серебро(I) и свинец(II)). Металлы Zn(II) и Cd(II), как известно, являются кислотами-промежуточной группы по Пирсону, поэтому получение комплексов, в которых анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ выполнял роль внутрисферного лиганда задача трудновыполнимая. Только наличие соответствующего по силе конкурентоспособного лиганда и более мягкого «жесткого» металла-комплексообразователя, каковым является кадмий(II), позволяет решить данную задачу.

Для комплексов **19** · 3CH₃CN и **20** · 1.5CH₃CN, выполнено рентгеноструктурное исследование.

Кристаллы соединения **19** · 3CH₃CN (рис. 45) построены из комплексных катионов $[Zn(Phen)_3]^{2+}$ и анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и сольватных молекул ацетонитрила. В гексагональной элементарной ячейке (*R*-3) комплекса **19** · 3CH₃CN, один анион и два катиона расположены на оси третьего порядка, а еще два аниона – в центре инверсии и на оси третьего порядка.

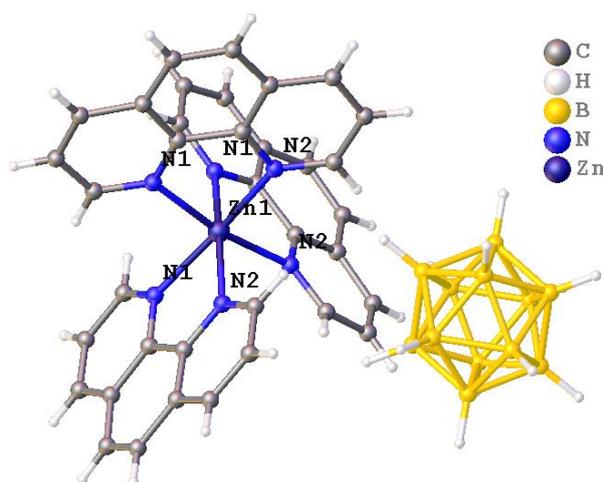


Рисунок 45. Структура комплекса $[Zn(Phen)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 3CH_3CN$ (**19** · $3CH_3CN$).

Искаженное октаэдрическое окружение атома Zn(II) формируют шесть атомов азота от трех молекул 1,10-фенантролина. Длины связей Zn1–N1 и Zn1–N2 составляют 2.159(4) и 2.166(4) Å.

Анионы в кристалле находятся в окружении восьми катионов и молекул растворителя, с которыми связаны короткими CH...NB и CH...B контактами (рис. 46). При этом наиболее сильные контакты (красные области на поверхности Хиршфельда) можно отнести к взаимодействиям протонов CH-групп молекул 1,10-фенантролина с борным остовом.

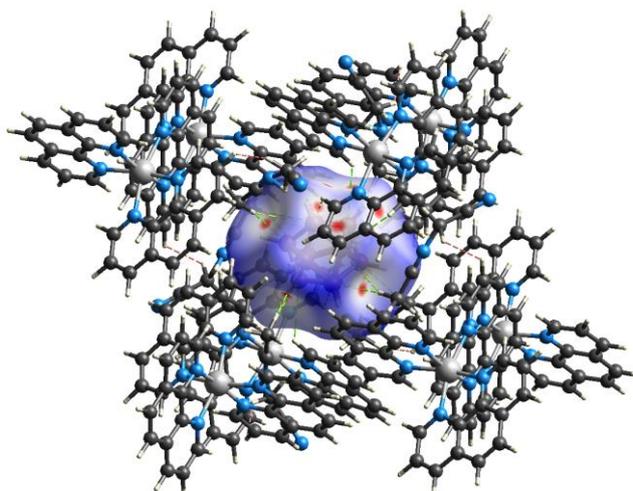


Рисунок 46. Поверхность Хиршфельда для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации межмолекулярных взаимодействий в соединении **19** · $3CH_3CN$.

Смешаннокатионная соль $\mathbf{20} \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 47) состоит из анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и катионов $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]^+$ (длины связи Zn–N лежат в диапазоне 2.084(2)–2.163(2) Å, длины связи Zn–O составляют 2.086(2) и 2.427(2) Å) и $[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2]^{2+}$ (длины связи Zn–N лежат в диапазоне 2.0871(2) – 2.163(2) Å, длины связей Zn–O составляют 2.149(2) и 2.205(2) Å). Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки (*P*-1) соединения содержит один анион, один катион $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]^+$, половину биядерного комплексного катиона и две молекулы ацетонитрила.

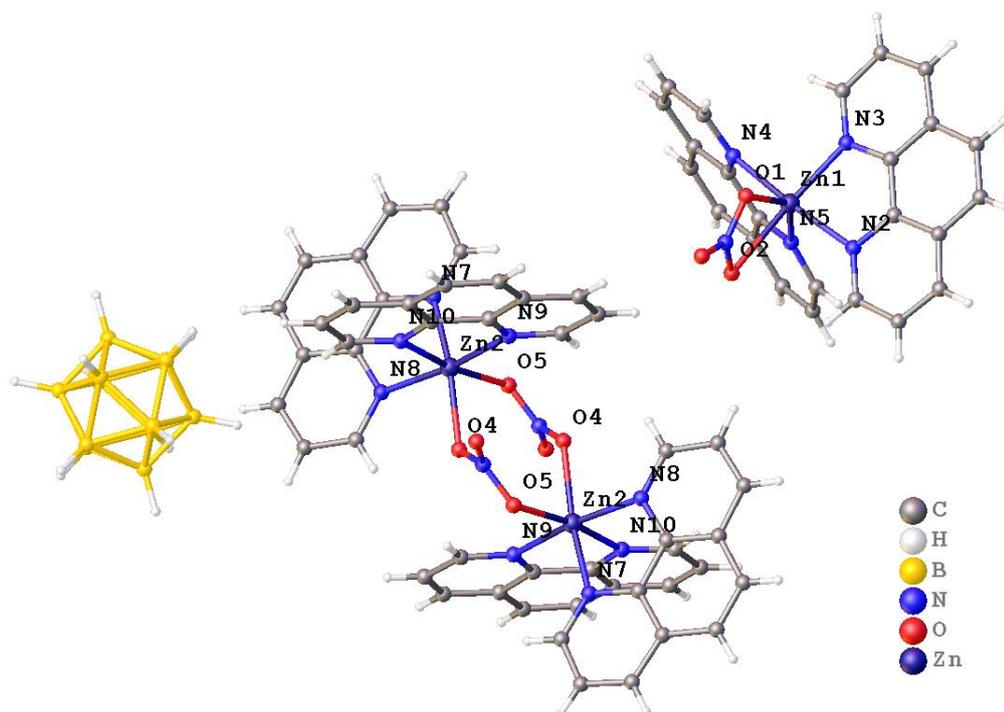


Рисунок 47. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]_2[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ ($\mathbf{20} \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$).

Катионы $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})]^+$ и $[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\mu\text{-NO}_3)_2\text{Zn}(\text{Phen})_2]^{2+}$ связаны между собой большим числом межмолекулярных π - π стекинг взаимодействий и CH...O контактов, образуя слои, между которыми находятся анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и молекулы ацетонитрила (рис. 48а, б). Анионы связывают слои между собой межмолекулярными CH...NB и CH...B контактами (рис. 48в).

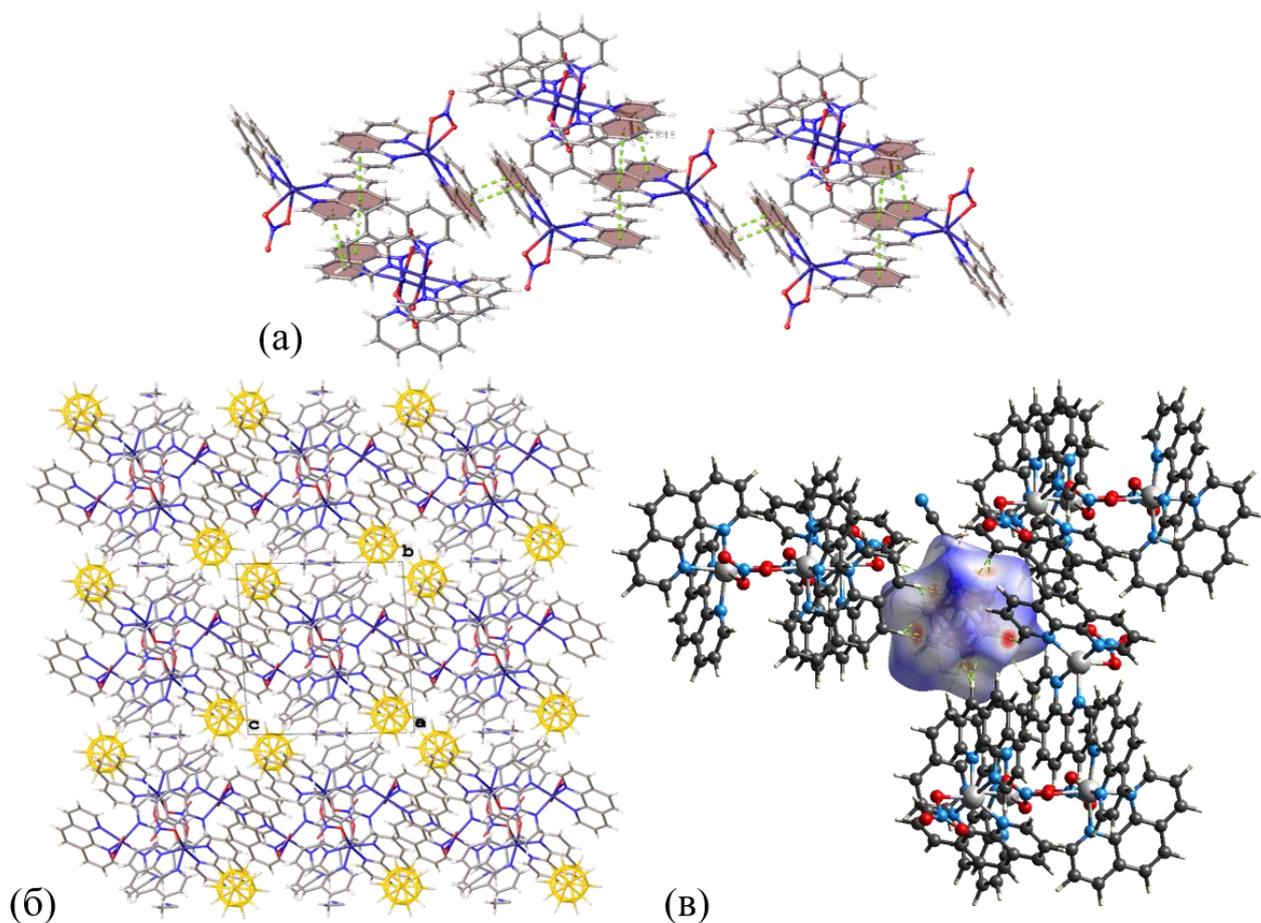


Рисунок 48. π - π стекинг взаимодействия в комплексе $20 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ (а), кристаллическая упаковка (б), поверхность Хиришфельда для аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью $d_{\text{норм}}$ для визуализации межмолекулярных взаимодействий (в).

3.3.3. Комплексообразование в присутствии ВРА

3.3.3.1. Система $\text{M}^{2+} / [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} / \text{ВРА}$

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) координировал анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при наличии в качестве исходных компонентов нитрата цинка(II), декагидро-клого-декабората триэтиламмония и ВРА и использовании в качестве растворителей DMF или CH_3CN , оказалось невозможным. При проведении реакции комплексообразования в CH_3CN в

качестве первой фракции получены белые монокристаллы комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23** · CH_3CN), а в качестве второй фракции получен комплекс $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**24** · $2\text{CH}_3\text{CN}$). При использовании в качестве растворителя DMF выделен малорастворимый комплекс $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**1**) (схема 15).

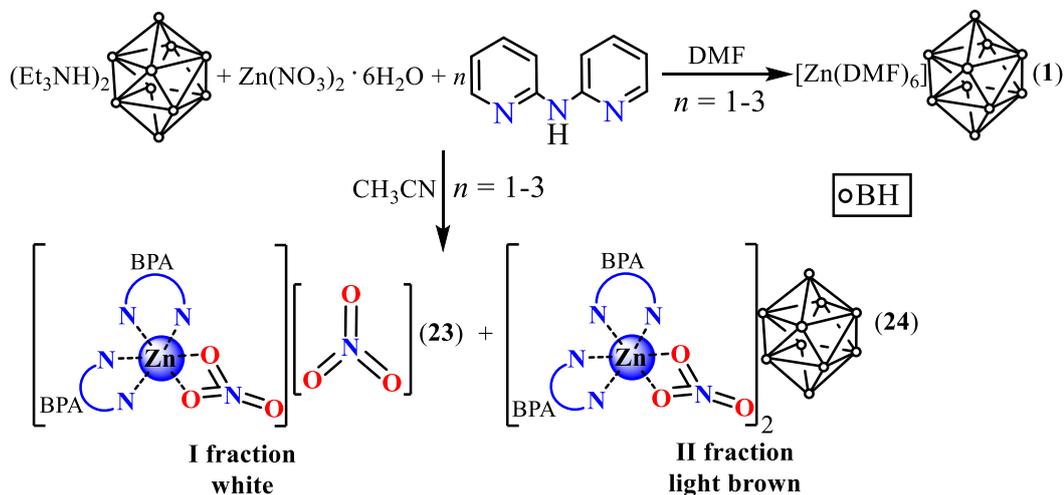


Схема 15. Взаимодействие цинка(II) с декагидро-клозо-декаборатным анионом в присутствии ВРА.

Следует отметить, что в отличие от *Viru* и *Phen*, для которых известно большое количество *трис*-хелатных комплексов $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_3][\text{An}]$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{An} = [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}, [\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}, [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$, для ВРА в тех же условиях свойственно образование смешаннолигандных комплексов состава $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2\text{L}'][\text{B}_n\text{H}_n]$, где $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ [33]. Эти данные хорошо согласуются с результатом, полученным в данной работе и представленным на схеме 15, однако в качестве L' выступает нитрато-группа $(\text{NO}_3)^-$.

Согласно данным РСА, в кристаллографически независимую часть орторомбической элементарной ячейки (группа симметрии *Pbca*) комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23** · CH_3CN) (рис. 49а) входит комплексный катион $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]^+$, анион $(\text{NO}_3)^-$ и сольватная молекула ацетонитрила. Окружение атома металла – тригональная бипирамида, если принять, что нитрат-ион занимает одну координационную позицию.

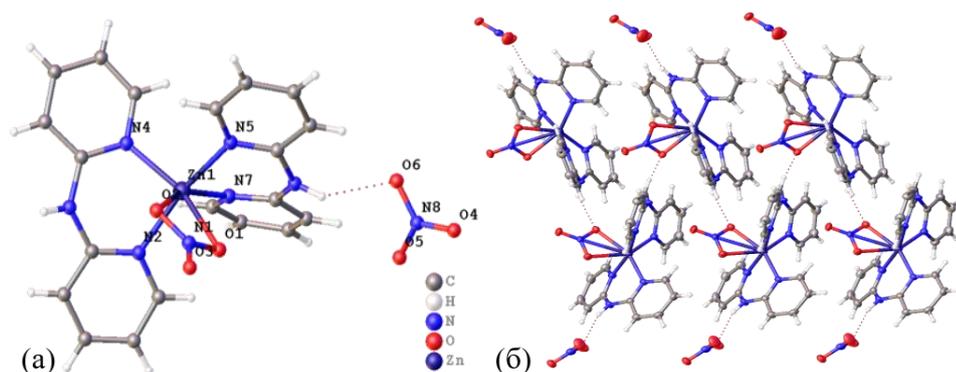


Рисунок 49. Структура комплекса $[Zn(BPA)_2(NO_3)]NO_3 \cdot CH_3CN$ (**23** · CH_3CN).

Анионы и катионы в комплексе **23** · CH_3CN , связанные сетью слабых водородных $NH...O$ связей (2.926(3) и 3.022(3) Å, углы 145.2 и 146.1°), образуют 2D полимерные сети (рис.49б).

Комплекс **24** · $2CH_3CN$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/c$). В кристаллографически независимую часть элементарной ячейки входит один катион $[Zn(BPA)_2(NO_3)]^+$, половина аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и молекула ацетонитрила. Атом $Zn(II)$ находится в сильно искаженном тригонально-бипирамидальном окружении (рис. 50), если принять, что η^2 -координированный нитрат-ион занимает одно координационное место. Апикальные позиции при этом заняты двумя атомами N от двух разных лигандов.

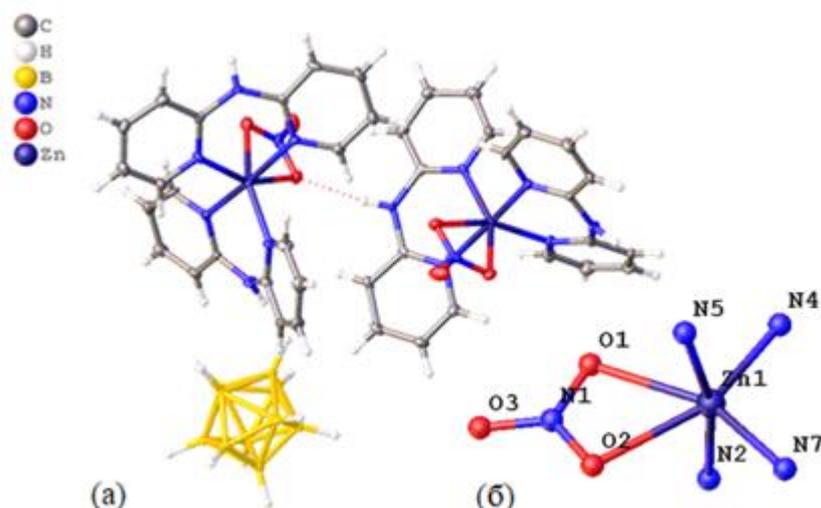


Рисунок 50. Структура комплекса $[Zn(BPA)_2(NO_3)]_2[B_{10}H_{10}] \cdot 2CH_3CN$ (**24** · $2CH_3CN$) (а), и координационное окружение $Zn(II)$ (б).

Длины связей Zn–O составляют 2.275(4) и 2.316(4) Å, Zn–N лежат в диапазоне 2.052(5)–2.109(5) Å.

Аналогично структуре **8**, в структуре **24** · 2CH₃CN образуются катионно-анионные слои, молекулы растворителя при этом располагаются в небольших каналах между анионами [B₁₀H₁₀]²⁻ (рис. 51а).

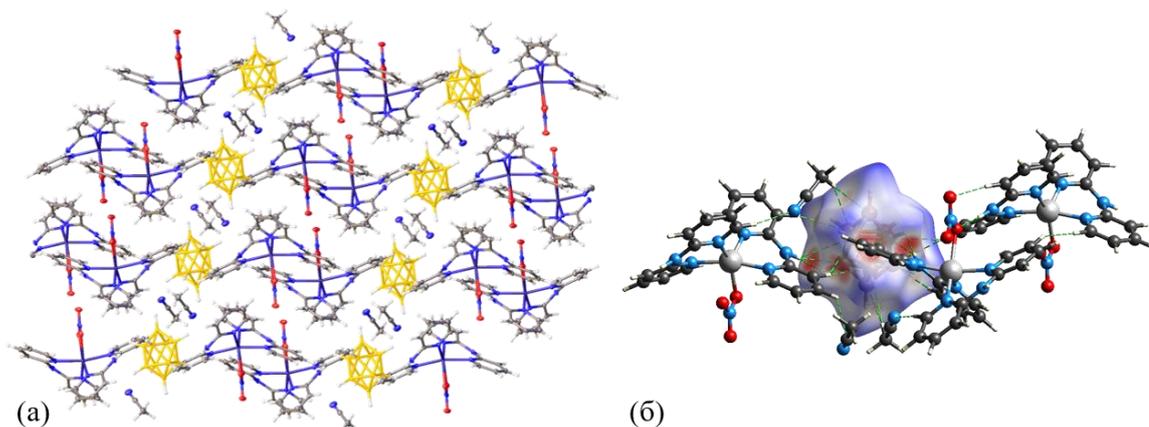


Рисунок 51. Кристаллическая упаковка комплекса **24** · 2CH₃CN (а), поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} , для визуализации взаимодействий в данном соединении. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C–H ... H–B и N–H...H–B.

Атомы Н анионов [B₁₀H₁₀]²⁻ образуют межмолекулярные контакты с атомами водорода СН-групп и одной из NH-групп катиона [Zn(BPA)₂(NO₃)]⁺. Красные точки на поверхности графика d_{norm} указывают на межмолекулярные контакты с участием водородных связей (рис. 51б).

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

Использование в качестве исходного реагента [Zn(DMF)₆][B₁₀H₁₀] позволило решить задачу получения комплекса [Zn(BPA)₂[B₁₀H₁₀]] (**25**), в котором кластерный анион бора координирован атомом металла (схема 16).

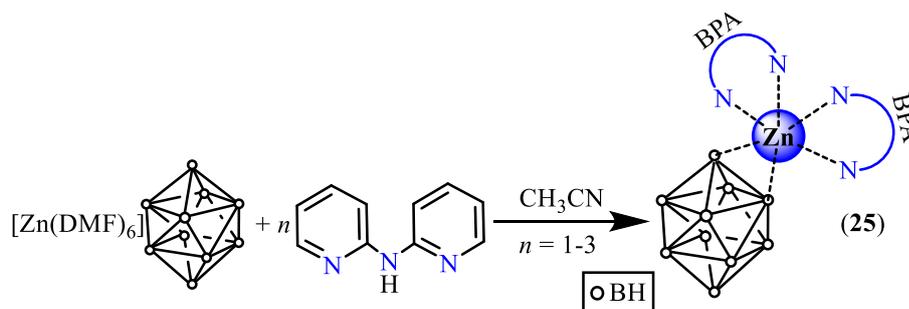


Схема 16. Синтез комплекса **25**.

Аналогично комплексу $[Cd(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$ (**10** · DMF), в комплексе **25** (рис. 52а) атом $\text{Zn}(\text{II})$ находится в квази-октаэдрическом окружении (рис. 52б), образованном апикальным ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул ВРА. Расстояния $\text{Zn}-\text{B}(\text{H})$ составляют 2.650(2) и 2.743(2) Å, $\text{Zn}-\text{H}(\text{B})$ – 2.07(2) и 2.41(2) Å. Углы ZnHNB составляют 95 и 107°. Длины связей $\text{Zn}-\text{N}$ в комплексе лежат в диапазоне 2.076(2)–2.079(2) Å.

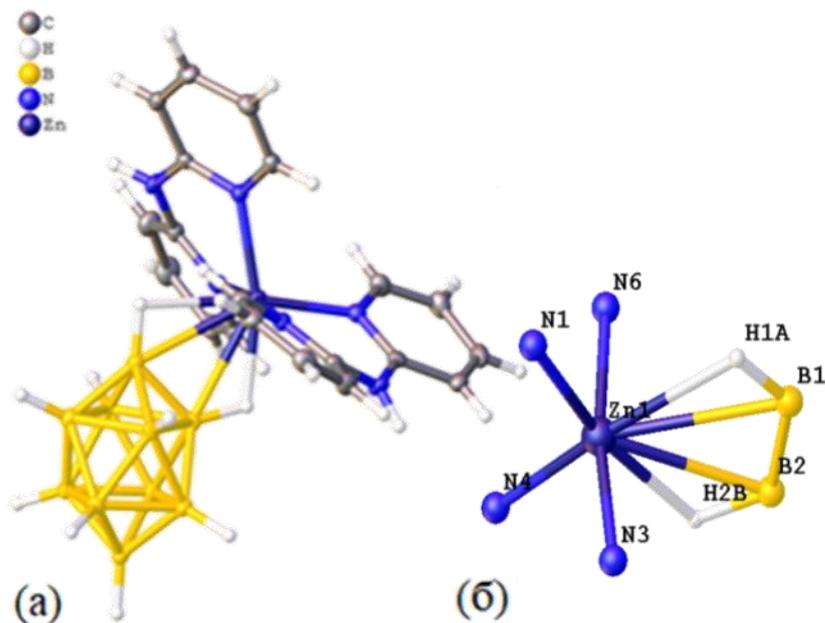


Рисунок 52. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**25**) (а) и координационное окружение атома $\text{Zn}(\text{II})$ (б).

Атомы Н анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ образуют Ван-дер-Ваальсовы контакты (рис. 53) с атомами Н СН и NH-групп ВРА. Длина контактов наиболее сильных взаимодействий $\text{BH} \dots \text{HN}$ составляет 1.94 и 2.05 Å.

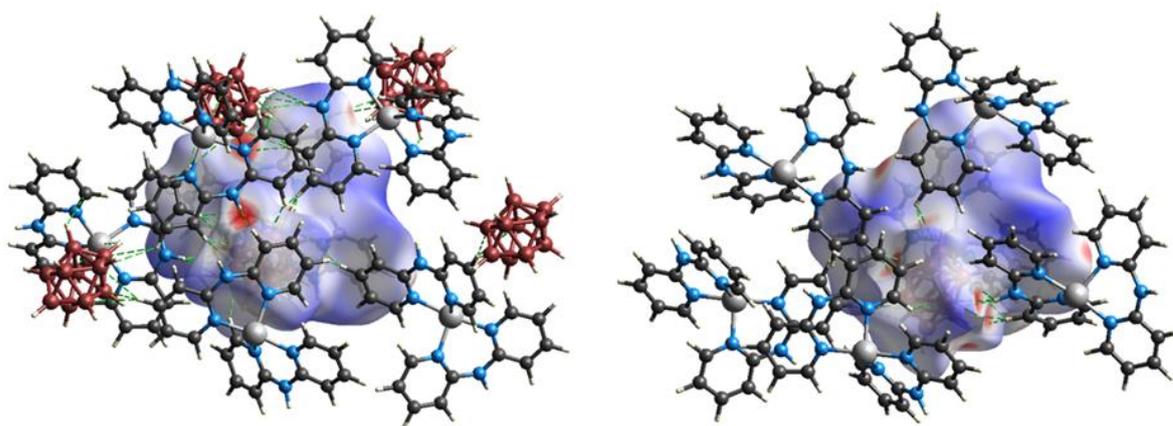


Рисунок 53. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} , для визуализации взаимодействий в соединении **25**. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия $N-H...H-B$ и $C-H...H-B$.

В ходе исследования обнаружено, что реакции комплексообразования для кадмия(II), протекающие в присутствии В₁₀У и ВРА, схожи. Так, смешаннолигандный комплекс $[Cd(BPA)_2[V_{10}H_{10}]]$ (**26**) образуется в условиях, аналогичных В₁₀У (схема 17).

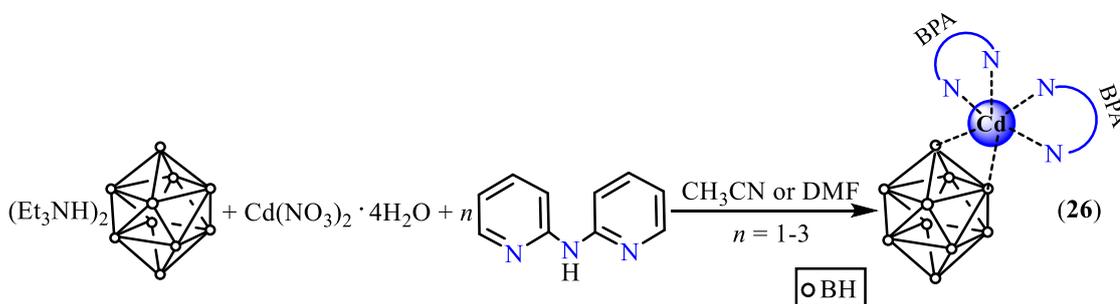


Схема 17. Синтез комплекса **26**.

3.3.3.2. Система $M^{2+} / [V_{12}H_{12}]^{2-} / ВРА$

Реакции комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) с додекагидро-κлозо-додекаборатным анионом в присутствии 2,2'-бипиридиламина также оказались чувствительными к малейшим изменениям параметров процесса.

Так, взаимодействие нитратов цинка(II) или кадмия(II) с додекагидро-κлозо-додекаборатом тетрабутиламмония в присутствии ВРА привело к выделению в качестве основного продукта смешаннолигандного комплекса $[M(BPA)_2(NO_3)]NO_3$

(M = Zn(II) (**23**), Cd(II) (**27**)), не содержащего додекагидро-κлозо-додекаборатного аниона (схема 18).

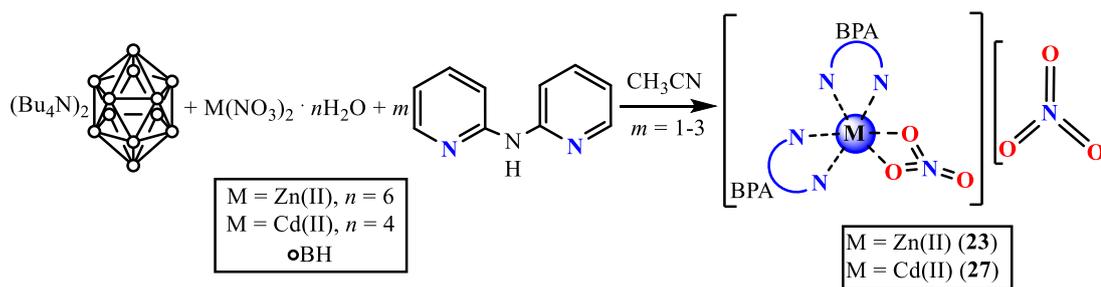


Схема 18. Синтез комплексов **23** и **27**.

Следует отметить, что возможность образования комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]^+$ была обнаружена ранее при взаимодействии нитрата цинка(II) с декагидро-κлозо-декаборатом триэтиламмония в присутствии ВРА, однако роль противоиона в соединении **24** · 2CH₃CN выполнял анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

Анализируя процессы, протекающие согласно схемам 15 и 18, можно предложить возможный механизм образования комплексов $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$.

При растворении нитрата цинка(II) в ацетонитриле *in situ* образуется комплексный катион $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$. В дальнейшем, в результате реакции взаимозамещения лигандов при наличии в реакционном растворе конкурентоспособных азот- и кислородсодержащих лигандов (ВРА и нитрат-ионов) координационный полиэдр металла изменяется, в результате образуется комплексный монокатион $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)]^+$, который может быть стабилизирован нитрат-ионом или кластерными анионами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) (схема 19).

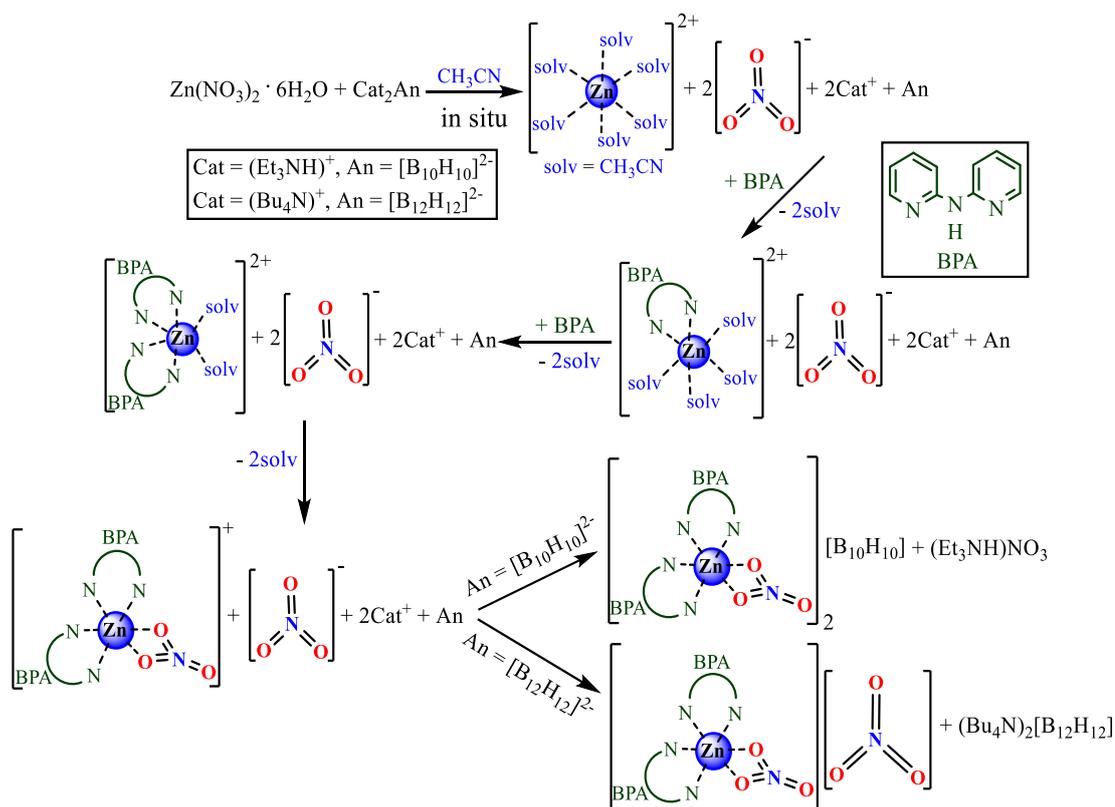


Схема 19. Возможный механизм взаимозамещения лигандов в $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ при взаимодействии с ВРА в присутствии анионов $(\text{NO}_3)^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Решить задачу получения комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с ВРА, содержащих додекагидро-κлозо-додекаборатный анион, удалось с использованием в реакциях комплексообразования предварительно полученных комплексов – прекурсоров $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ (5), $\text{Cd}(\text{II})$ (6)).

Взаимодействие $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с ВРА в CH_3CN привело к селективному выделению смешаннолигандного комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (30), в котором додекагидро-κлозо-додекаборатный анион выступает в качестве противоиона (схема 20).

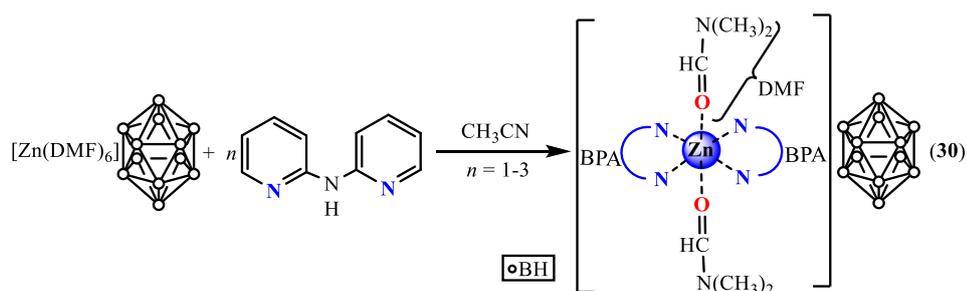


Схема 20. Синтез комплекса 30.

В данном случае взаимодействие предварительно полученного прекурсора с присутствующими в реакционном растворе конкурентоспособными лигандами – молекулами ВРА и потенциальным анионом-лигандом - неорганическим «мягким» основанием $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, предположительно, так же сопровождается взаимозамещением лигандов, в ходе которого формируется комплексный катион $[Zn(BPA)_2(DMF)_2]^{2+}$, стабилизируемый анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (схема 21).

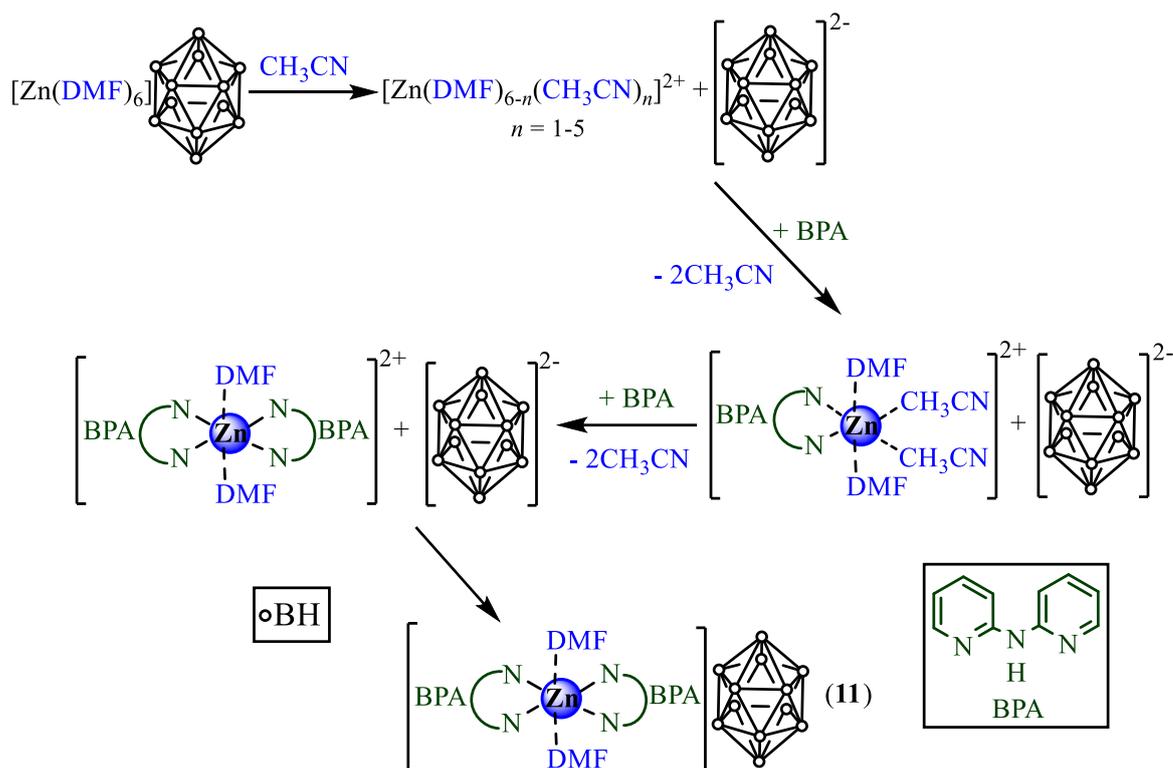


Схема 21. Возможный механизм взаимозамещения лигандов в $[Zn(DMF)_6]^{2+}$ при взаимодействии с ВРА в присутствии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

При использовании $[Cd(DMF)_6][B_{12}H_{12}]$ из реакционного раствора ($[Cd(DMF)_6][B_{12}H_{12}] / BPA / CH_3CN$) выделен комплекс $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]_2$ (31), в котором атомы кадмия(II) координируют два аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, образуя димер. Ввиду низкой термодинамической стабильности димера, во времени он переходит в смешаннолигандный комплекс $[Cd(BPA)_2(CH_3CN)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_3CN$ (32 · 2CH₃CN) (схема 22).

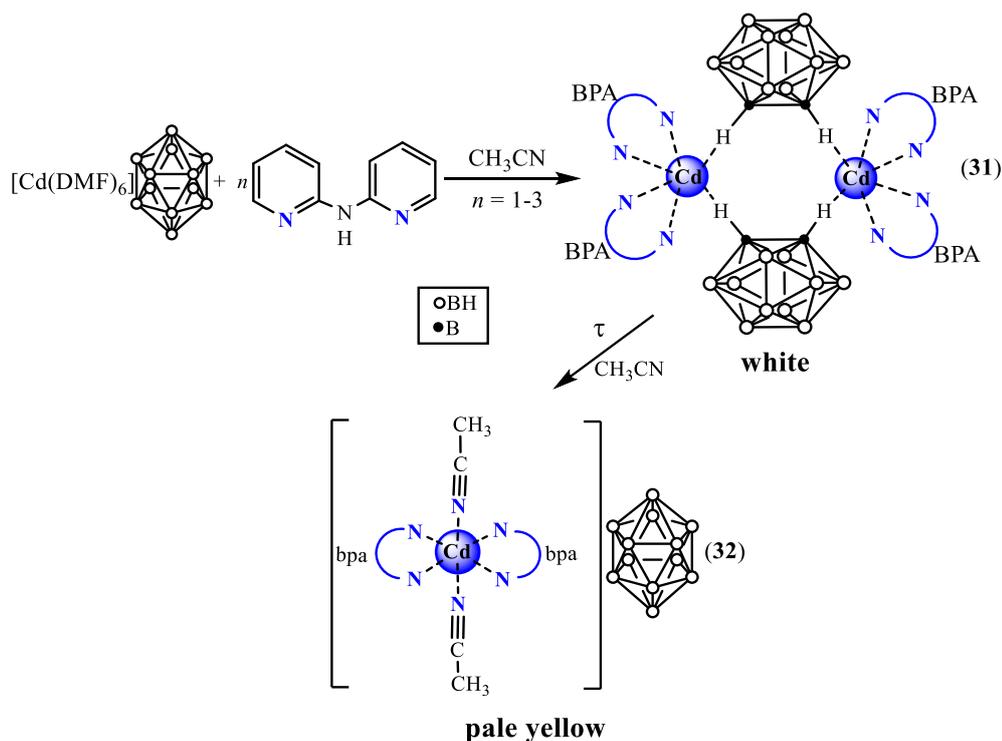


Схема 22. Взаимодействие $[Cd(DMF)_6][B_{12}H_{12}]$ с ВРА.

Согласно данным РСА, в комплексе **31** атомы Cd(II) двух фрагментов $[Cd(BPA)_2]^{2+}$ связывают два мостиковых аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, образуя димер (рис. 54). Таким образом, искаженное октаэдрическое окружение металла образовано четырьмя атомами азота от двух молекул ВРА (длины связи Cd–N 2.268(4) и 2.237(4) Å) и двумя водородами от двух анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (длины связи Cd–H 2.27 Å, угол Cd–H–B равен 154.8°).

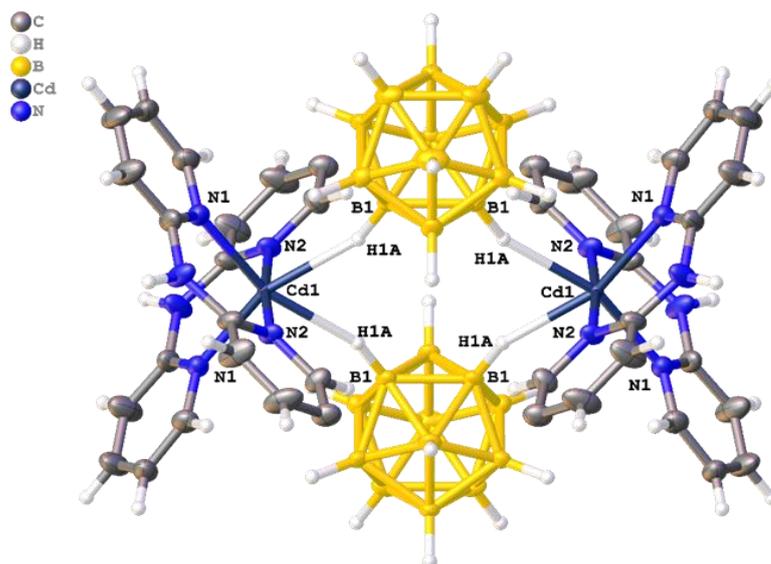


Рисунок 54. Структура комплекса $[Cd(BPA)_2][\mu-B_{12}H_{12}]_2$ (**31**).

При упаковке соединения $[\text{Cd}(\text{BPA})_2[\mu\text{-V}_{12}\text{H}_{12}]]_2$ (**31**) образуются стопки, в которых комплексы располагаются в ряд друг над другом вдоль оси c , второй ряд комплексов смещен относительно первого на половину трансляции по оси b , без смещения по оси c (рис. 55а). Анионы связаны в стопках СН...НВ контактами, а стопки между собой дополнительно NH...(H)В контактами (рис. 55б). В рядах между стопками образуются каналы, в которых расположены разупорядоченные молекулы растворителя.

Связь Cd–Н на поверхности Хиршфельда аниона показана в виде интенсивного красного пятна, так же видно, что анион дополнительно образует межмолекулярные СН...В контакты с 2,2'-бипиридиламином (рис. 55в).

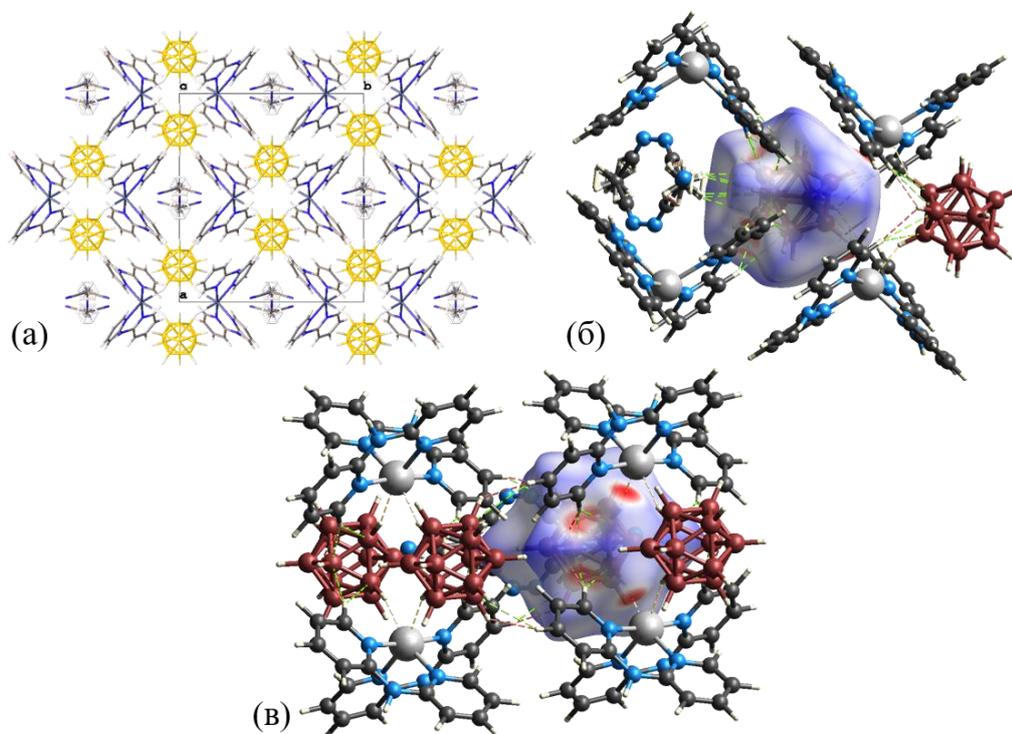


Рисунок 55. Кристаллическая упаковка комплекса **31** (а), поверхность Хиршфельда для аниона $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью d_{norm} , для визуализации межмолекулярных взаимодействий (б, в).

Низкую стабильность комплекса **31** можно объяснить, исходя из его строения. Согласно РСА в данном комплексе координация аниона $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ атомом кадмия(II) осуществляется через многоцентровую связь МНВ. Прочность данной связи максимальна при равноценном участии трех атомов в ее образовании, что

достигается при угле $\angle \text{MNB}$ составляет $\sim 90^\circ$. В нашем случае данный угол составляет 154.8° и расстояние Cd–B 3.326 \AA , что говорит о том, что атом бора практически не участвует во взаимодействии, что приводит к формированию практически линейной связи $2\pi 2\pi$. Такое взаимодействие является менее прочным и в реакционном растворе способно деградировать, формируя более термодинамически устойчивое соединение $32 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Монокристаллы комплекса $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**32** · $2\text{CH}_3\text{CN}$) (рис. 56) 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.

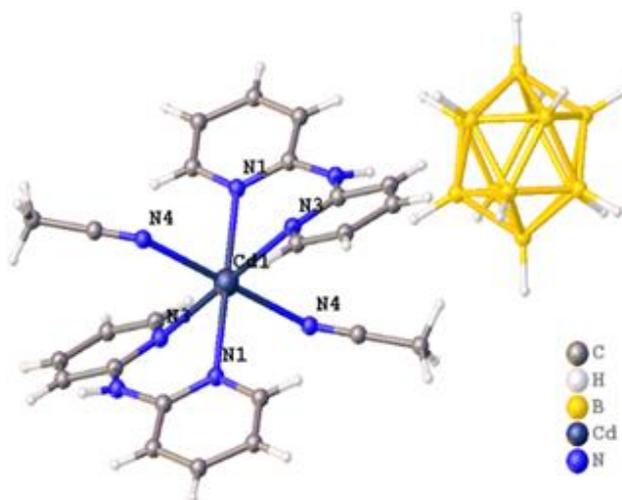


Рисунок 56. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (**32** · $2\text{CH}_3\text{CN}$).

Катионы и анионы комплекса **32** · $2\text{CH}_3\text{CN}$ так же образуют в кристалле катионно-анионные слои, параллельные плоскости *ab* (рис. 57а), в пустотах между которыми находятся молекулы ацетонитрила. Катионы связаны между собой в диагональные цепочки π - π стеклинг взаимодействиями (угол 0° , расстояние центроид-центроид 3.690 \AA , сдвиг 0.852 \AA) (рис. 57б), а цепи между собой $\text{CH}\dots\text{N}$ контактами. Катионно-анионные слои связаны между собой $(\text{N})\text{CH}\dots\text{B}$ и $(\text{N})\text{CH}\dots\text{HB}$ контактами, таким образом, что анион находится в окружении трех катионов $[\text{Cd}(\text{BPA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (рис. 57в). Длины наиболее коротких межмолекулярных $\text{NH}\dots\text{B}$ контактов составляют 2.72 и 2.73 \AA , а $\text{NH}\dots\text{HB}$ контактов 2.20 и 2.22 \AA .

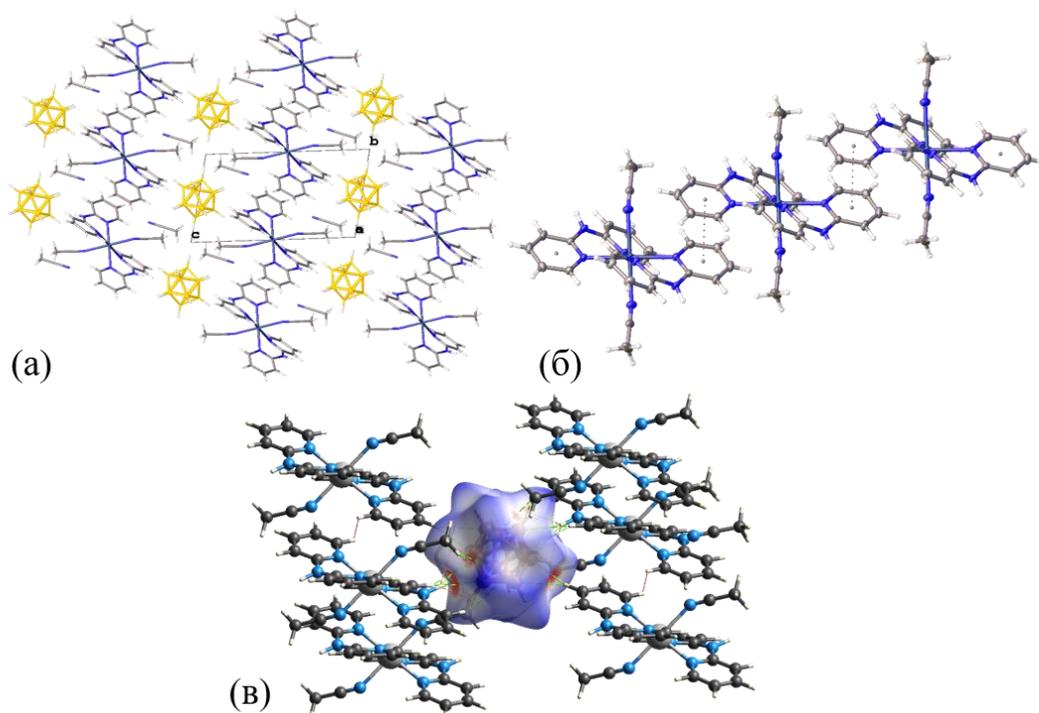


Рисунок 57. Кристаллическая упаковка комплекса $32 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (а), π - π стекнинг взаимодействия в комплексе (б), поверхность Хиршфельда для аниона $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью d_{norm} , для визуализации межмолекулярных взаимодействий (в).

3.4. Спектральные исследования синтезированных комплексов

Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа.

Согласно данным ИК-спектроскопии координация молекул азогетероциклов (Віру, Phen и ВРА) атомом металла через два атома азота гетероциклов в комплексах $8-32 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ отражается изменениями в области валентно-деформационных колебаний связей CN, CC в интервале $1500-1650 \text{ см}^{-1}$, а также изменением количества полос поглощения в интервале $1600-600 \text{ см}^{-1}$ и перераспределением их интенсивности. Полосы поглощения валентно-деформационных колебаний $\nu(\text{CN}, \text{CC})$ азогетероциклов в спектрах комплексов наблюдаются в более высокочастотном интервале по сравнению со спектрами исходных лигандов, $\Delta\nu \sim 20-35 \text{ см}^{-1}$, что отражает смещение электронной

плотности π -системы азагетероциклов к донорным атомам азота в результате координации атомом металла.

Координация молекул ВРА к металлу отражается также и на положении частоты валентного колебания $\nu(\text{NH})$, которая также проявляется в более высокочастотном интервале при 3322 см^{-1} по сравнению с некоординированным ВРА, $\Delta\nu \sim 80 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектрах комплексов **9**, **10** · DMF, **15**, **16**, **22**, **25**, **26** и **31** с кластерными анионами бора, находящимися во внутренней координационной сфере, в области валентных колебаний ВН-групп помимо характерной полосы «свободных» ВН-связей ($\nu(\text{ВН})$) в интервале $2550\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ присутствует дополнительная полоса $\nu(\text{ВН})_{\text{МНВ}}$ около $2360\text{--}2320 \text{ см}^{-1}$ (рис. 58), свидетельствующая о наличии трехцентровых двухэлектронных взаимодействий между атомами металлов и кластерными анионами бора.

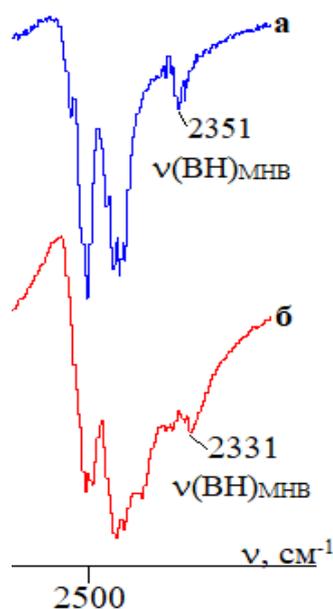


Рисунок 58. ИК-спектры комплексов $[\text{Zn}(\text{Viру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**9**) (а) и $[\text{Cd}(\text{Viру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**10**) (б) в области валентных колебаний связей ВН.

Мультиплетное расщепление полосы $\nu(\text{ВН})$ ВН-групп, не участвующих в контактах с атомом металла, на несколько компонент отражает изменения точечной группы симметрии анионов $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и свидетельствуют о наличии дальних не валентных контактов бороводородных анионов В–Н...Н–С с

координированными молекулами азаетероциклических лигандов L (L = Bipy, BPA и Phen).

Наличие двух полос валентных колебаний $\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$ при $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(\text{N}=\text{O})$ при $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах комплексов **17**, **20** · 1.5CH₃CN, **23** · CH₃CN, **24** · 2CH₃CN и **27** отражает координацию нитрато-групп атомами металлов и свидетельствует о понижении точечной группы симметрии аниона (NO₃)⁻ с C_{3v} до C_{2v} в результате координации.

3.5. Комплексообразование цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами L в присутствии конкурентоспособных неорганических анионов Cl⁻, (NO₃)⁻, [B_nH_n]²⁻ (n = 10, 12)

Фенилсодержащие производные бензимидазола 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленилин C₁₅H₁₃N₃ (L¹) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол C₁₆H₁₆N₄O (L²) с линкерными C=N или N=N группами соответственно, синтезированы в качестве потенциальных люминофоров. Изучена реакционная способность цинка(II) и кадмия(II) в реакциях комплексообразования с данными органическими лигандами в присутствии конкурентоспособных электронодонорных анионов-лигандов Cl⁻, (NO₃)⁻, [B_nH_n]²⁻ (n = 10, 12). Определены наиболее оптимальные условия образования смешаннолигандных комплексов и установлено влияние различных факторов на состав и строение образующихся соединений. Проведено систематическое исследование люминесцентных свойств свободных лигандов L¹ и L², и ряда комплексов на их основе.

На рисунке 59 приведено строение лигандов L¹ и L² и потенциальные способы их координации атомом металла.

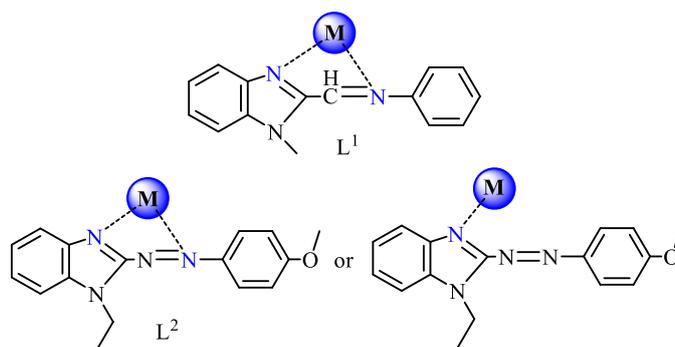


Рисунок 59. Структура лигандов L^1 и L^2 и способы их координации атомом металла.

В результате протонирования лиганда L^2 в системе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOH}$ получена соль $(\text{HL}^2)\text{CF}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Схема 22).

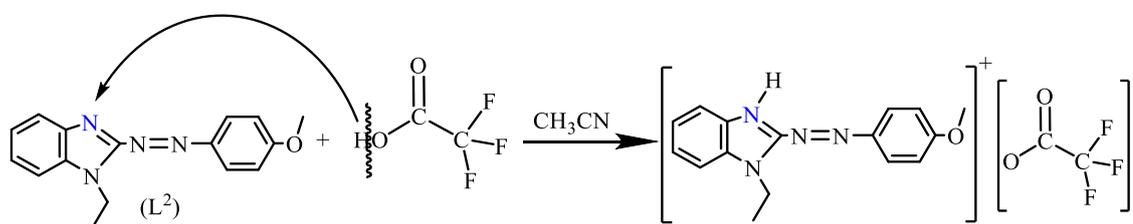


Схема 22. Протонирование лиганда L^2 в системе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOH}$.

Полученное соединение идентифицировано различными физико-химическими методами анализа, в том числе РСА (рис. 60а).

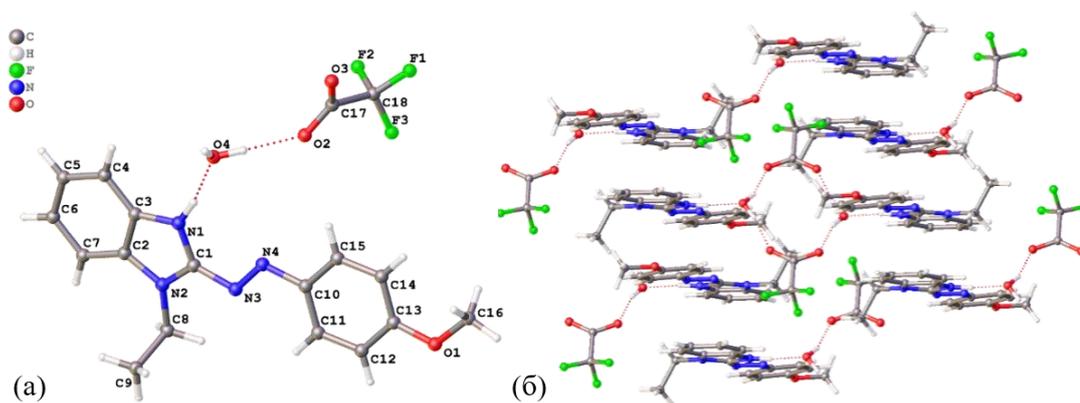


Рисунок 60. Структура $(\text{HL}^2)\text{CF}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и кристаллическая упаковка данного соединения (б).

Бензимидазольное и метоксибензильные кольца катиона $(\text{HL}^2)^+$ практически находятся в одной плоскости (RMSD 0.105 Å). Торсионный угол N3N4C10C11

составляет 3.8° , а торсионный угол $N1C1N3N4$ 3.4° . При упаковке атомы водорода молекулы воды образуют средней силы водородную связь с атомами кислорода двух разных трифторацетат-анионов, замыкая таким образом двенадцатичленный цикл. NH-группы двух катионов $(HL^2)^+$ координированы антипараллельно на атомы кислорода молекул воды (рис. 60б). Данные ансамбли упаковываются стопками, связанными π - π стекинг взаимодействиями между шестичленными циклами метоксибензильной и бензимидазольной групп (угол 8.4° , расстояние центроид-центроид 3.649 \AA , сдвиг 1.352 \AA).

В ИК-спектре соли присутствуют слабые уширенные полосы валентных колебаний $\nu(OH)_{H_2O}$ и $\nu(NH)$ около 3400 см^{-1} и 3150 см^{-1} соответственно, что свидетельствует о протонировании L^1 с образованием NH-группы, что также отражается в спектре изменениями в области валентно-деформационных колебаний $\nu(C=N)$. Вместо двух интенсивных полос при 1630 см^{-1} и 1589 см^{-1} , присутствующих в спектре «свободного» лиганда, в спектре соли наблюдается одна полоса при 1597 см^{-1} . Слабая полоса в спектре соли при 1783 см^{-1} указывает на образование оксониевого иона H_3O^+ . Данный факт свидетельствует о контакте протона NH-группы с атомом кислорода молекулы воды. Полоса при 1694 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию $\nu(C=O)$ карбоксилатной группы трифторацетатного аниона, находится в более низкочастотном интервале по сравнению с $\nu(C=O)$ свободной кислоты, которая прописывается при 1784 см^{-1} , что отражает контакты атомов кислорода карбоксилатной группы с ионом гидроксония. Валентные колебания $\nu(CF)$ наблюдаются в спектре при 1134 см^{-1} .

3.5.1. Комплексообразование в присутствии лигандов $(NO_3)^-$ и Cl^-

Смешаннолигандные комплексы $[ML_2Cl_2]$ (**33–36**) с бидентатно-циклической координацией лиганда L^1 и монодентатной координацией лиганда L^2 образуются при взаимодействии хлоридов цинка(II) и кадмия(II) с органическими лигандами L в смеси ацетонитрил/*N,N*-диметилформамид (схема 23).

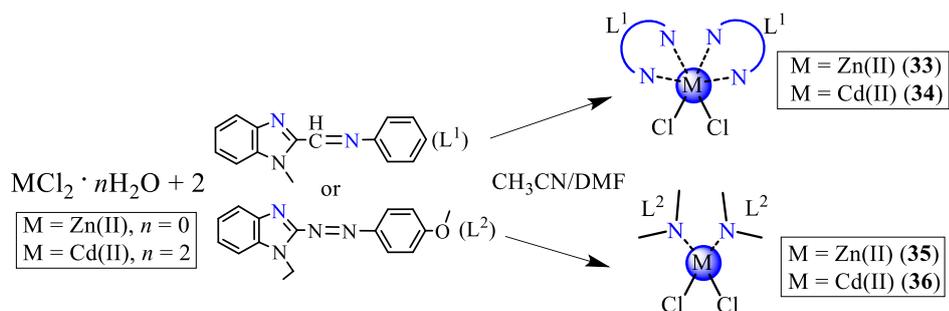


Схема 23. Синтез комплексов **33–36**.

При проведении аналогичной реакции комплексообразования из нитратов цинка(II) и кадмия(II) в ацетонитриле образуются смешаннолигандные комплексы $[ML_2(NO_3)_2]$ (**37–39**) с бидентатно-циклической координацией лигандов L (схема 24).

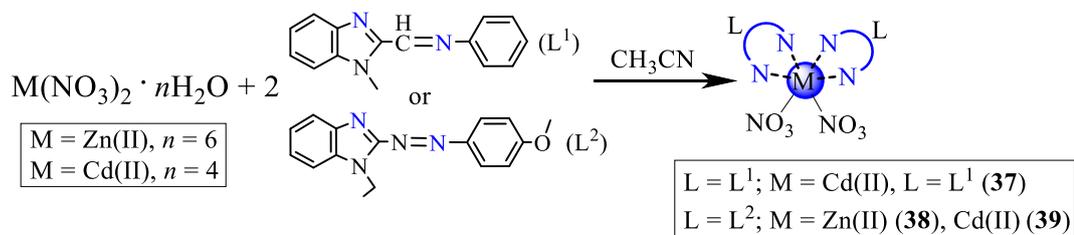


Схема 24. Синтез комплексов **37–39**.

Стоит отметить, что по аналогичной реакции комплексообразования в случае нитрата цинка(II) и лиганда L^1 образуется смешаннолигандный комплекс **40**, в котором координационное окружение атома металла образовано одним органическим лигандом L, двумя нитрато-группами и молекулой воды (схема 25).

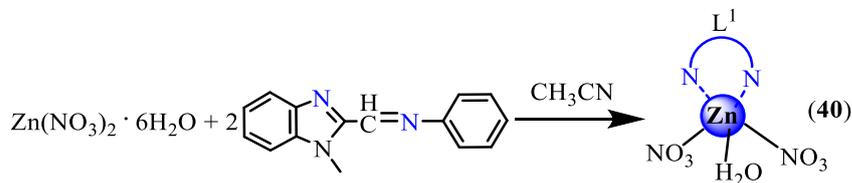


Схема 25. Синтез комплекса **40**.

Состав и строение полученных соединений определяли различными физико-химическими методами анализа. Для соединений **35**, **37–40** выполнено рентгеноструктурное исследование.

В комплексе **35** (рис. 61) центральный атом Zn(II) имеет тетраэдрический координационный полиэдр с углами X–Zn–Y, близкими к идеальным тетраэдрическим (106.03(9) – 113.06(5)°). Длины связей Zn–Cl (2.2453(6) Å) и Zn–N_{Ar} (2.0329(16) Å) принимают обычные значения. Органический лиганд практически плоский в пределах RMSD = 0.13 Å. Торсионные углы N2C1N3N4 и N3N4C11C16 составляют 6.8 и 1.1° соответственно.

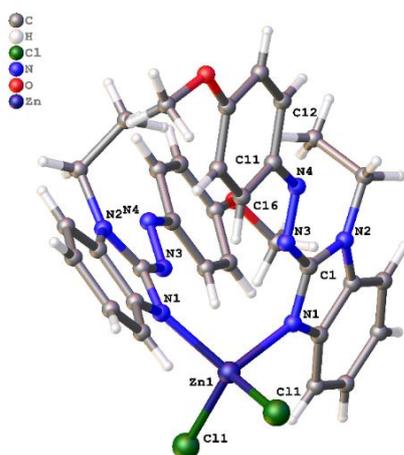


Рисунок 61. Структура комплекса $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ (**35**).

Анализ поверхности Хиршфельда комплекса **35** показывает наличие в молекуле только одной пары межмолекулярных контактов Cl...HC (рис. 62), расстояние Cl...H составляет 2.808 Å.

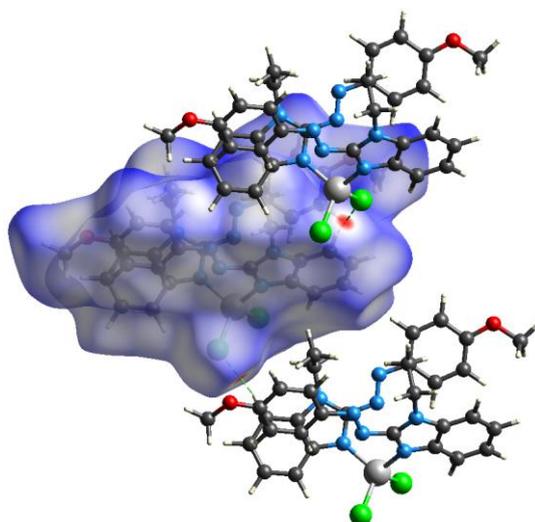


Рисунок 62. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации взаимодействий в соединении **35**. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C–H...Cl.

В комплексе **37** (рис. 63а) атом кадмия(II) имеет координационное число 8, в окружение металла входят 4 атома азота, принадлежащих двум координированным лигандам L^1 (длины связей составляют Cd–N1 2.310(2) Å и 2.581(2) Å) и четырех атомов кислорода нитрат анионов (Cd–O 2.348(2) Å, Cd–O 2.626(2) Å) (рис. 63б). Молекула лиганда в комплексе не является плоской, в виду закрученности фенильного кольца относительно плоскости остальной молекулы. Торсионные углы N2C8C7N1 и C7N1C1C6 составляют 2.1° и 42.7° соответственно.

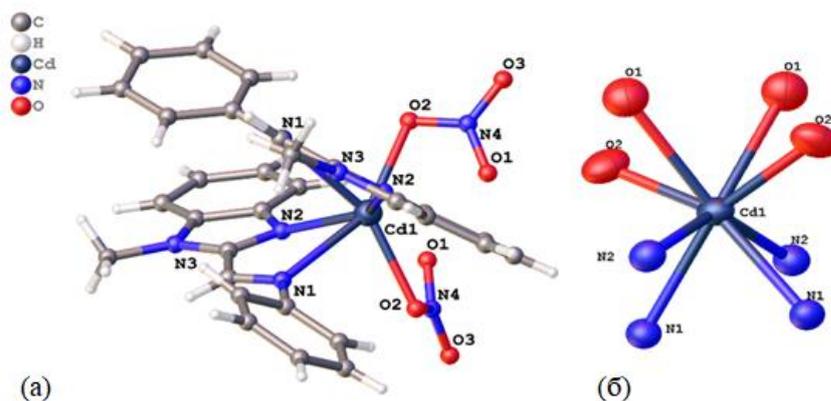


Рисунок 63. Структура комплекса $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$ (**37**) (а) и окружение металла в **37** (б).

Атомы O нитратов, не связанные с атомом металла, образуют межмолекулярные контакты C–H...O (рис. 64) с атомами водорода CH и CH₃ групп L^1 . Длина контактов наиболее сильных составляет 2.54 и 2.57 Å.

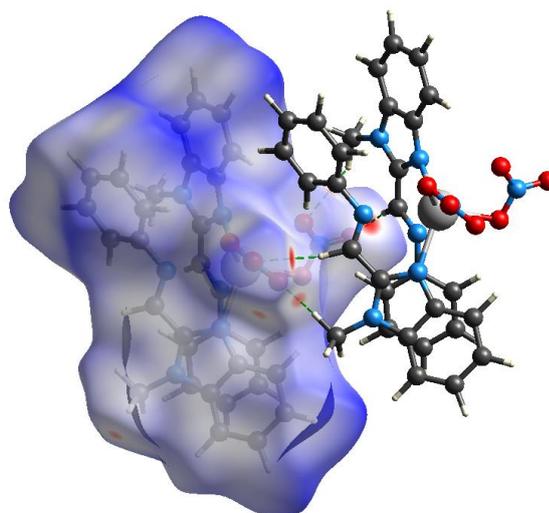


Рисунок 64. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} , для визуализации взаимодействий в соединении **37**.

В комплексе $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ (**38**) в координационное окружение цинка(II) входят четыре атома азота от двух лигандов L^2 и два атома кислорода от двух нитрат-ионов (рис. 65). Нитрат-анион разупорядочен по двум позициям с равной заселенностью. Оба нитратных лиганда η^1 -координированы с заметно разными расстояниями Zn–O – 1.999(2) и 2.206(4) Å. Расстояние Zn–N1 составляет 2.004 (2) Å, а Zn–N4 2.725(Å). Бензимидазольный и метоксифенильный фрагменты лиганда L^2 немного закручены относительно плоскости C1N3N4C11 (торсионный угол C1N3N4C11 равен 179.5°, RSMD = 0.003 Å). Торсионные углы N1C1N3N4 и N3N4C11C12 составляют 8.4 и 12.1° соответственно. Двугранный угол между плоскостями двух разупорядоченных нитрат-ионов в комплексе **38** составляет 79°.

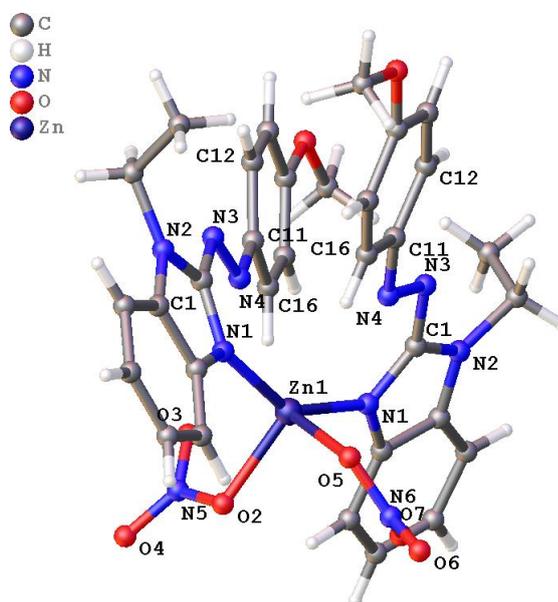


Рисунок 65. Структура комплекса $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ (**38**).

Аналогично комплексу **37**, в комплексе **38** атомы O4 и O6 нитрато-групп образуют межмолекулярные контакты (рис. 66) с атомами водорода СН и CH_3 групп L^2 . Как видно из рисунка одна из ориентаций нитрат-иона имеет большее число СН...О взаимодействий. Длина контактов наиболее сильных взаимодействий O...HC составляет 2.38, 2.40 и 2.46 Å.

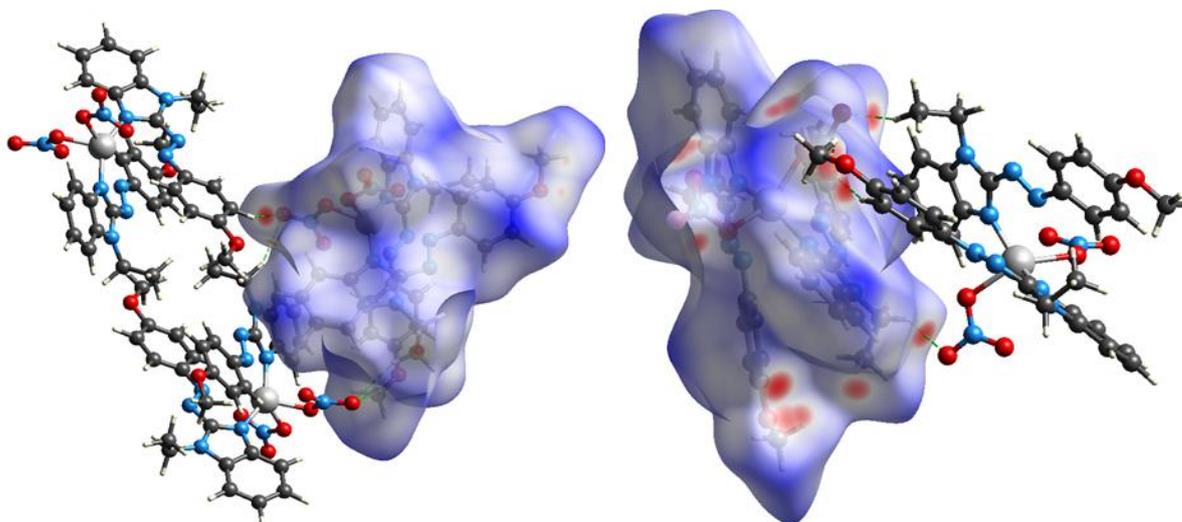


Рисунок 66. Поверхность Хирифельда, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации взаимодействий в соединении **38** (два варианта, для двух разных позиций нитрат-ионов). Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C—H...O.

Окружение атома Cd(II) в комплексе $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**39**) можно описать как $4 + 2$, если принять, что нитрат-ионы занимают одно координационное место. Нитрат-ионы разупорядочены по двум позициям с заселенностью $0.5 : 0.5$ таким образом, что в одной из ориентаций $(\text{NO}_3)^-$ имеет η^2 -координацию (длины связей Cd—O 2.42(3) Å и 2.39(2) Å), а во второй η^1 -координацию (расстояния Cd—O 2.43(3) Å и 2.67(3) Å) (рис. 67).

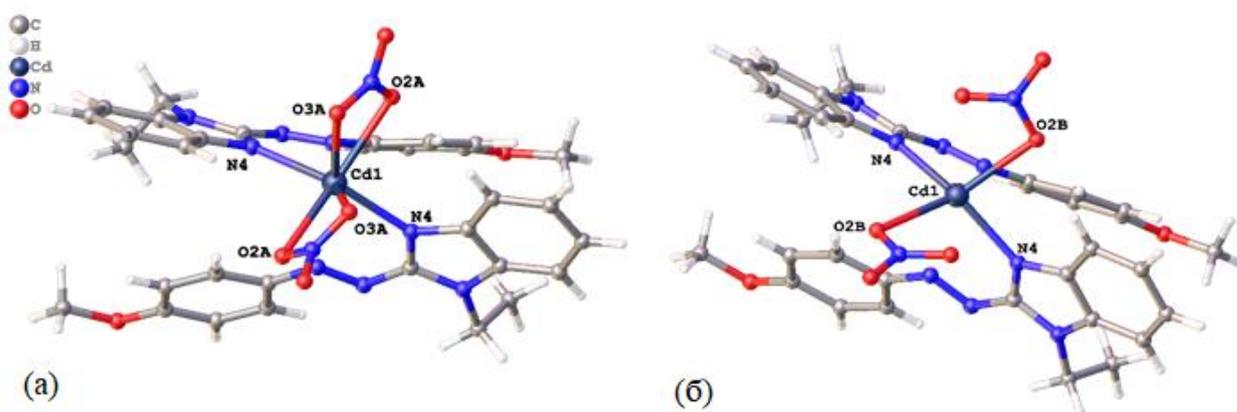


Рисунок 67. Два варианта строения комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**39**): с бидентатным нитрат-ионом (а), с монодентатным нитрат-ионом (б).

Длины связей Cd–N(4) с атомом азота имидазолиевого фрагмента составляют 2.226(3) Å. Атомы азота N(1) азогруппы образуют укороченные межмолекулярные контакты с атомом Cd (2.77 Å) в направлении, совпадающим с неподеленными электронными парами азота. Углы NCdO лежат в диапазоне 89.6(2)–108.3(3)°. Строение лиганда практически плоское с торсионным углом N(2)N(1)C(10)C(15) близким к 11°. В структуре **39** не наблюдается коротких внутримолекулярных контактов. Двугранный угол между плоскостями двух разупорядоченных нитрат-ионов в комплексе **39** составляет 33.8°.

В кристаллической ячейке комплекса $[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$ (**40**) атом цинка(II) оказывается связанным с двумя атомами азота лиганда L¹ (Zn(1)–N(3) 2.051(2) Å, Zn(1)–N(5) 2.271(2) Å), двумя атомами кислорода, один из которых принадлежит концевому нитрат-аниону (Zn(1)–O(4) 2.082(2) Å, Zn(1)···O(5) 3.037(6) Å), а другой – координированной молекуле воды (Zn(1)–O(7) 2.041(2) Å). Искаженное октаэдрическое окружение атома металла дополнено еще одним анионом (NO₃)[–], являющимся хелатно-связанным (Zn(1)–O(1) 2.158(2) Å, Zn(1)–O(2) 2.315(2) Å) (рис. 68).

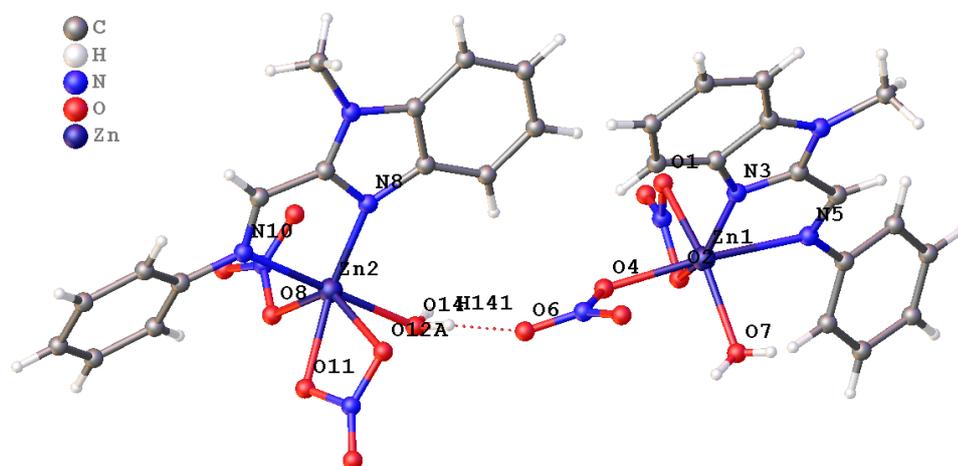


Рисунок 68. Структура комплекса $[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$ (**40**).

Лиганд L¹ является практически плоским, максимальное отклонение от плоскости N(4)N(5)N(6) атома C(4) составляет 0.038 Å, а арильный заместитель располагается под углом 27.7° к этой плоскости. В кристаллической ячейке

присутствуют межмолекулярные водородные связи между атомом водорода молекулы воды и атомом кислорода нитрато-групп.

3.5.2. Комплексообразование в присутствии кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$)

3.5.2.1. Система $Zn^{2+} / [B_{10}H_{10}]^{2-} / L$

При взаимодействии эквимольных соотношений нитрата цинка(II), лигандов L в присутствии триэтиламмониевой соли $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ выделяются однотипные комплексы $[ZnL(NO_3)_2(H_2O)]$ ($L = L^1$ (**40**), L^2 (**41**)), в которых органические лиганды бидентатно координированы атомом металла (схема 26).

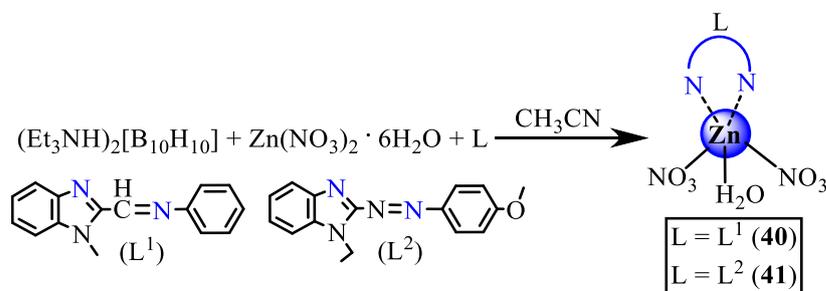


Схема 26. Синтез комплексов **40** и **41**.

В ходе исследования установлено, что наличие в реакционном растворе одновременно двух анионов-лигандов $(NO_3)^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ приводит к их конкуренции в формировании координационного полиэдра металла. Вероятно, природа металла оказывает существенное влияние на данный процесс. Очевидно, что при наличии в реакционном растворе катионов $Zn(II)$, при формировании координационного полиэдра металла, предпочтение отдается кислородсодержащим реагентам, что приводит к выделению смешаннолигандных комплексов с анионами $(NO_3)^-$ и H_2O во внутренней координационной сфере металла.

Соединение $[ZnL^2(NO_3)_2(H_2O)]$ (**41**) (рис. 69) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$). Кристаллографически независимая часть ячейки содержит четыре комплекса $[ZnL^2(NO_3)_2(H_2O)]$, три из которых имеют искаженное тригонально-бипирамидальное строение, в которых два атома

кислорода (O(3) и O(6)) от двух нитрат-ионов и атом азота (N4) бензимидазольного фрагмента L^2 входят в экваториальное окружение металла, а молекула воды (O(2)) и атом азота азогруппы (N(1)) являются апикальными.

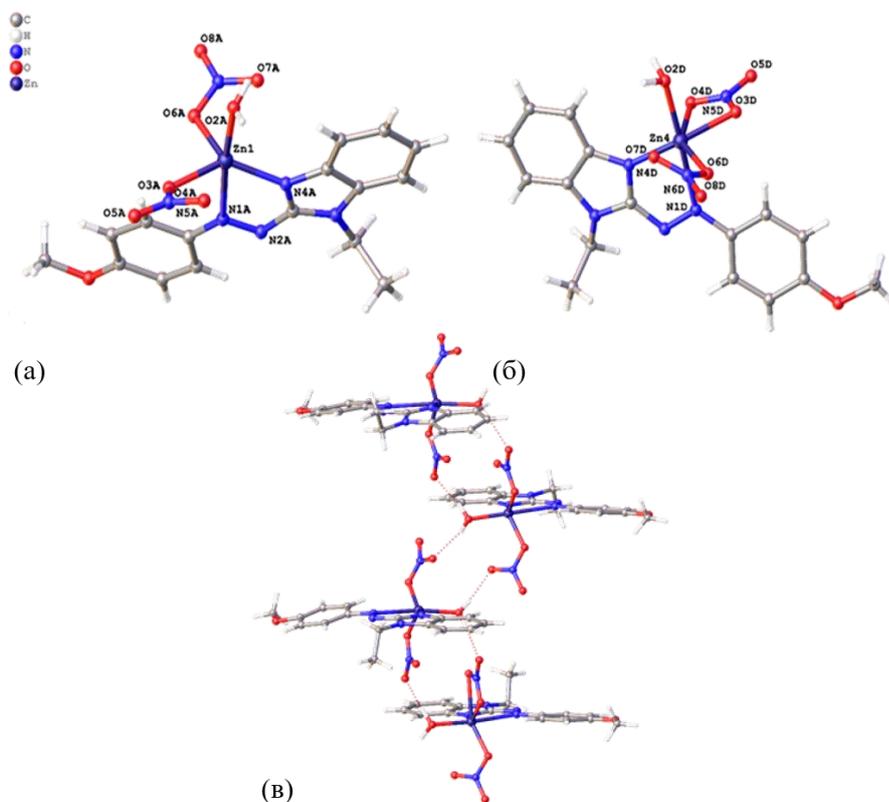


Рисунок 69. Два варианта строения комплекса $[ZnL^2(NO_3)_2(H_2O)]$ (**41**): с монодентатным нитрат-ионом (а), с бидентатным нитрат-ионом (б), сети водородных связей в **41** (в).

В четвертой структуре одна из нитрато-групп хелатирует атом Zn(4). Длина связи Zn–O(4D) со вторым атомом кислорода нитрато-группы длиннее прочих (2.417(2) Å), а длина связи Zn–O(3D) увеличивается примерно на 0.1 Å по сравнению с монодентатно координированными нитрат-анионами. В кристалле соседние комплексы связаны водородными O–H...O связями, образуя одномерные параллельные цепи (рис. 70в).

3.5.2.2. Система $Cd^{2+} / [B_{10}H_{10}]^{2-} / L$

Проведение реакции комплексообразования нитрата кадмия(II) с органическим лигандом L^2 в присутствии триэтиламмониевой соли

$(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ приводит к образованию комплексного соединения **39**. В случае лиганда L^1 из реакционной смеси были одновременно выделены смешаннолигандные комплексы 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ (**42** $\cdot 1.5CH_3CN$) и 2-6 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (**43**), которые разделяли механически (Схема 27).

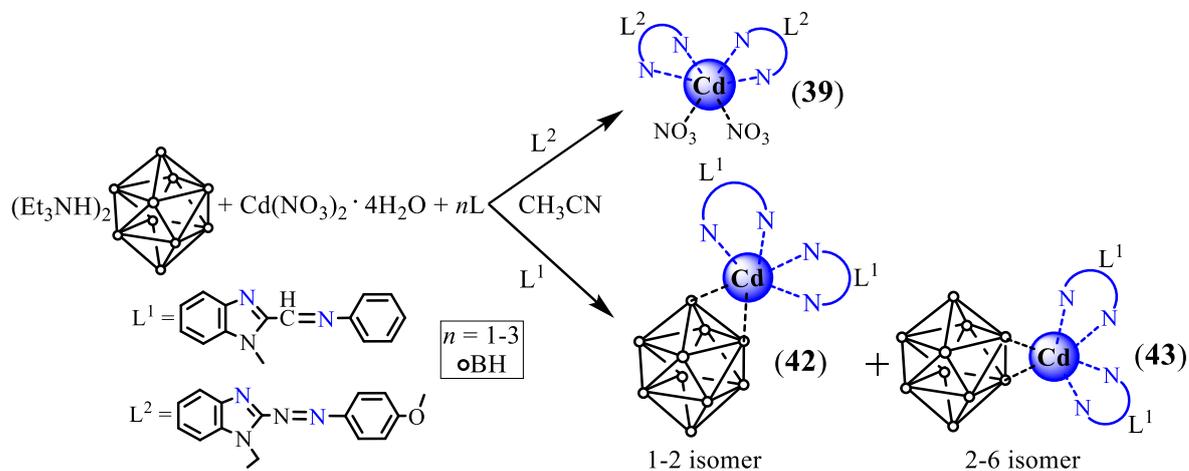


Схема 27. Синтез комплексов **39**, **42** $\cdot 1.5CH_3CN$ и **43**.

В структурах **42** $\cdot 1.5CH_3CN$ (рис. 70а) и **43** (рис. 70б) атом $Cd(II)$ находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-κлозо-декаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул L^1 . Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координирован атомом металла за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ).

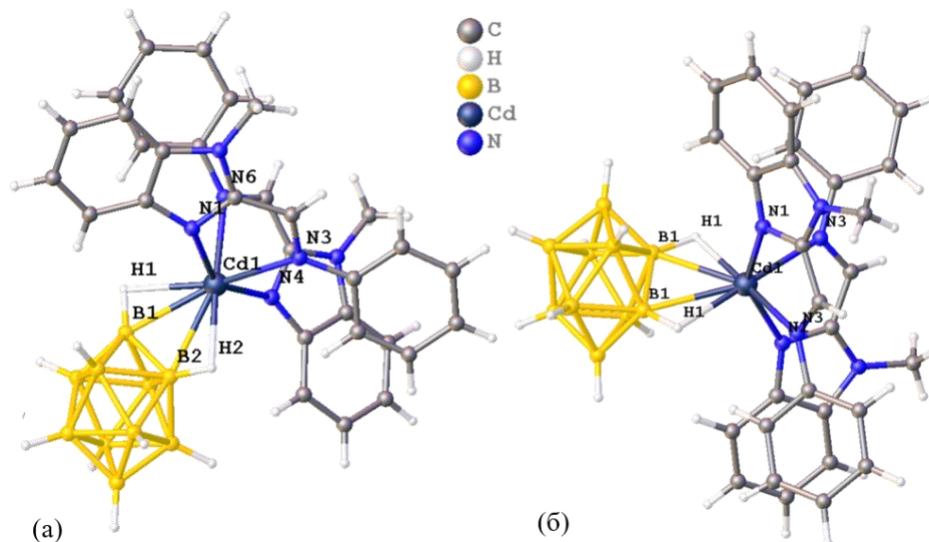


Рисунок 70. Структура комплекса 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ (**42** $\cdot 1.5CH_3CN$) (а) и 2-6 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (**43**) (б).

Комплексы $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ (**42** · 1.5CH₃CN) и $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**43**) являются позиционными изомерами: в **42** · 1.5CH₃CN анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координирован апикальным ребром, в то время как в комплексе **43** координация осуществляется ребром, соединяющим два экваториальных пояса.

В комплексе **42** · 1.5CH₃CN расстояния Cd–B(H) составляют 2.492(3) и 2.555(3) Å, а в комплексе **43** – 2.591(3) Å; расстояния Cd–H(B) – 2.27(3) и 2.25(3) Å в **42** · 1.5CH₃CN и 2.12(3) Å в **43**. Углы CdHB составляют 88.3 и 92.0° в **42** · 1.5CH₃CN, и 99.9° в **43**. Длины связей Cd–N имидазольного фрагмента L¹ составляют 2.300(2) и 2.323(2) Å в комплексе **42** · 1.5CH₃CN и 2.2816(18) Å в соединении **43**, что соответствует средним значениям для длины связи Cd–N_{Ar}, согласно данным CSD (2.30 Å). Длины связей Cd–N для атомов азота иминиевого фрагмента составляют 2.447(2) и 2.450(2) Å в **42** · 1.5CH₃CN и 2.4589(18) Å в **43**, что так же сопоставимо со средним значением для длин связей Cd–N_{imin}(Ph) (2.40 Å среднее значение по четырём соединениям, доступным в CSD). Углы N–Cd–N лежат в диапазоне 70.7° – 86.5° в комплексе **42** · 1.5CH₃CN и 71.5° – 86.4° в **43**.

В соединении $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ (**42** · 1.5CH₃CN) торсионные углы C(9)N(3)C(10)C(11) и C(24)N(6)C(25)C(26) лиганда L¹ составляют 17° и 38° соответственно. Аналогичные углы в соединении $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**43**) составляют 33°.

В состав структуры **42** · 1.5CH₃CN, в отличие от структуры **43**, входит 1.5 молекулы CH₃CN на кристаллографически независимую часть. В структурах **42** · 1.5CH₃CN и **43** наблюдаются слабые диводородные контакты BH...HC, лежащие в диапазоне 2.28–2.56 Å в комплексе **42** · 1.5CH₃CN и 2.30–2.54 Å в комплексе **43**.

Таким образом, для аналогичных реакций (схемы 25 и 26) с лигандом L¹ был выделен комплекс цинка(II) $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**40**), не содержащий кластерного аниона бора, и смешаннолигандные комплексы кадмия(II) **42** · 1.5CH₃CN и **43**, образование которых можно объяснить тем, что кадмий(II) является более «мягкой» кислотой (согласно концепции Пирсона) по сравнению с цинком(II), следовательно, как декагидро-клозо-декаборатный анион, так и лиганд L¹, которые

являются «мягкими» основаниями, участвуют в процессе комплексообразования и выполняют роль лигандов.

Образование комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**39**), не содержащего кластерного аниона бора, можно объяснить стерическим фактором. Использование объемного лиганда L^2 приводит к тому, что насыщение координационного полиэдра атома кадмия(II) за счет координации двух нитрат-анионов, а не объемного декагидро-κлозо-декаборатного аниона. Стоит отметить, что и в случае цинка(II) по аналогичной реакции получен комплекс **41**, не содержащий кластерный анион бора.

3.5.2.3. Система $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] / \text{L}$

Основываясь на результатах, описанных выше, для получения смешаннолигандных комплексов кадмия(II) с лигандом L^1 , а также комплексов цинка(II) и кадмия(II) с L^2 , в качестве исходного реагента использовали предварительно полученные комплексы $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$) (схема 28).

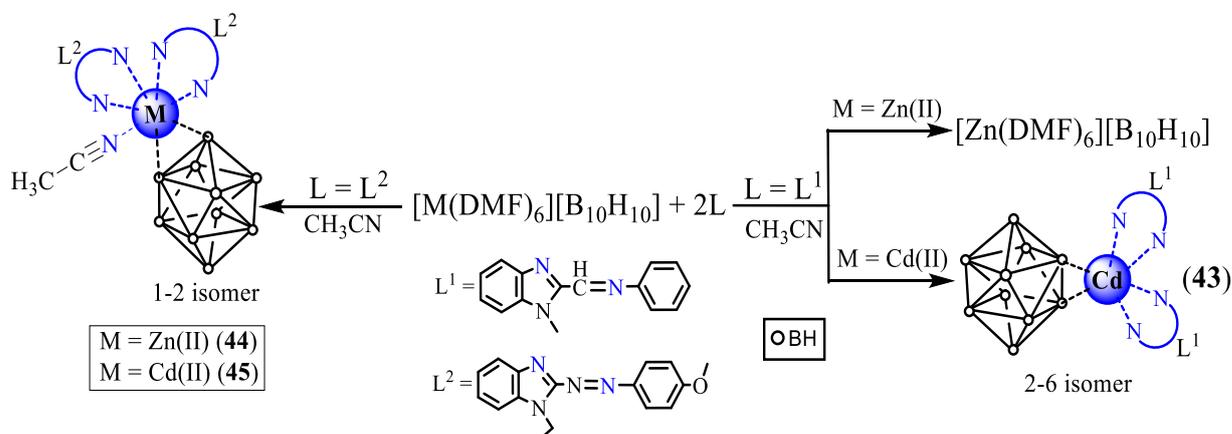


Схема 28. Синтез комплексов **43–45** · CH_3CN .

При взаимодействии $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с лигандом L^1 в ацетонитриле селективно образуется комплекс **43**. Данную селективность, вероятно, можно объяснить наличием в реакционной смеси молекул DMF, которые, по-видимому, могут быть связаны межмолекулярными контактами $\text{BH}\dots\text{NC}$ с апикальными атомами бора и, соответственно, препятствуют их атаке атомами металла.

Подобная ситуация была выявлена при изучении комплексообразования серебра(I) с Ph₃P: моноядерный анионный комплекс серебра(I) 1-2 [Ag(Ph₃P)₂[B₁₀H₁₀]]⁻ с апикальной координацией борного кластера получен из ацетонитрила, а 2-6 изомер [Ag(Ph₃P)₂[B₁₀H₁₀]]⁻ – из раствора DMF [102].

При проведении аналогичной реакции комплексообразования с цинком(II) происходит образование комплекса [Zn(DMF)₆][B₁₀H₁₀], следовательно, анион [B₁₀H₁₀]²⁻ остается непрореагировавшим.

При взаимодействии [M(DMF)₆][B₁₀H₁₀] (M = Zn(II), Cd(II)) с лигандом L² в ацетонитриле образуются смешаннолигандные комплексы [M(L²)₂(CH₃CN)[B₁₀H₁₀]] (M = Zn(II) (**44**), Cd(II) (**45**)).

Для комплекса **45** · CH₃CN проведено рентгеноструктурное исследование, в ходе которого обнаружено, что кластер координирован атомом металла через апикальное ребро 1-2. Центральный атом Cd(II) имеет искаженное тетраэдрическое координационное окружение (рис. 71). Углы N–Cd–N изменяются в пределах 92.86(6)°–132.31(6)°. Согласно Кембриджской базе структурных данных [103], расстояние Cd–N(1) (2.409(2) Å) близко к среднему значению для длин связей Cd–N≡C–CH₃ (2.40 Å для 63 соединений). Расстояния Cd–N(11) и Cd–N(21) (2.2990(15), 2.2558(15) Å) также сопоставимы со средним значением длин связей Cd–N_{Ag}, оцененным из данных CSD (2.30 Å). Декагидро-клого-декаборатный анион η²-координирован атомом металла апикальным ребром B(1)–B(2). Расстояния Cd–B(1) и Cd–B(2) сильно различаются (2.482(2) и 2.730(2) Å), поскольку атомы B(1) и B(2) имеют четыре и пять соседей по бору в пределах кластера [B₁₀H₁₀]²⁻. Атомы азота N(14) и N(24) образуют укороченные внутримолекулярные контакты с атомом Cd(II) (2.71 и 2.80 Å) в направлениях, совпадающих с неподеленными электронными парами атомов азота. Таким образом, координационное окружение центрального атома можно рассматривать как 4 + 2.

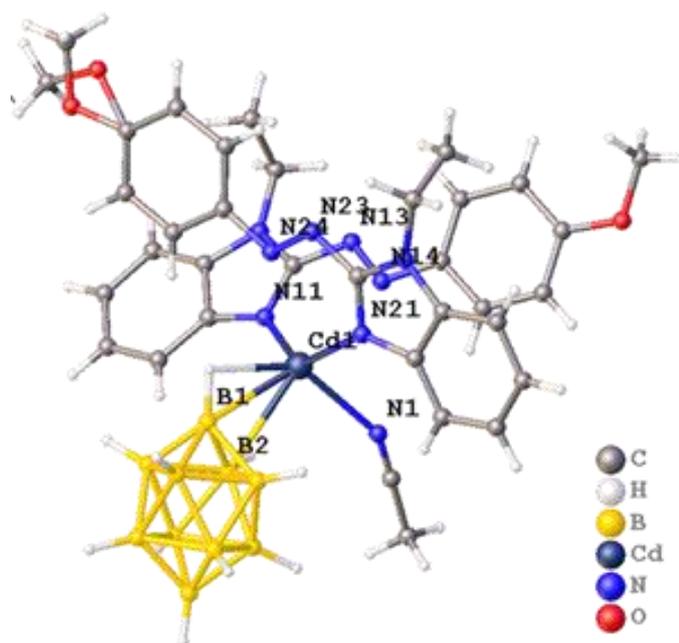


Рисунок 71. Структура комплекса $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]] \cdot CH_3CN$ (45 · CH_3CN).

Длины связей В–В, образованные апикальными атомами В(1) и В(10), примерно на 0.15 Å короче, чем другие, образованные атомами бора экваториального пояса 1.691(3)–1.721(3) против 1.803(3)–1.869(3) Å. Интересно, что координация атома Cd(II) не оказывает серьезного влияния на расстояние В(1)–В(2), равное 1.707(3) Å. Тем не менее, связи В(1)–Н и В(2)–Н являются самыми длинными среди В–Н связей (1.14(2) и 1.11(2) против 1.06(2)–1.10(2) Å).

Для обоих азолигандов длины связей С–С и С–N принимают обычные значения, однако их конформация заметно различается. Лиганд L^2 , содержащий атом О(2), почти плоский с торсионными углами N(23)N(24)C(41)С менее 10°. Лиганд, содержащий О(1), более закручен с углами N(13)N(14)C(21)С, близкими к 20°. В одном из двух органических лигандов концевая метоксигруппа О(2)–С(47) разупорядочена по двум положениям с примерно равной заселенностью.

На примере реакции комплексообразования кадмия(II) с лигандом L^1 и декагидро-клозо-декаборатным-анионом, приводящей к образованию смешаннолигандного комплекса $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$, можно предложить возможный механизм протекания данной реакции как в системе $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + (Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}] + L^1$ (схема 29), так и $[Cd(DMF)_6][B_{10}H_{10}] + L^1$ (схема 30).

Учитывая последовательность введения компонентов реакции, первоначально, при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-κлозо-декаборатом триэтиламмония в ацетонитриле, происходит диссоциация реагентов в растворе с образованием *in situ* комплекса $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. В растворе кадмий(II) координирует анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ через апикальный или экваториальный край борного кластера с образованием двух изомеров 1-2 или 2-6 $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ в качестве промежуточных комплексов. Введение двух молекул органического лиганда L^1 в реакционный раствор приводит к замещению четырех молекул ацетонитрила в координационном полиэдре кадмия и образованию двух изомеров $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с бидентатно координированным L^1 . Можно предположить, что этот процесс протекает поэтапно, как это было обнаружено для Ph_3P и 9NPhen (фенантридина) [104], когда в результате реакции $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] + \text{L}$, приводящей к $[\text{Cu}_2\text{L}_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ были выделены все промежуточные соединения $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{4-n}\text{L}_n[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ ($n = 1-3$; $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ или 9NPhen).

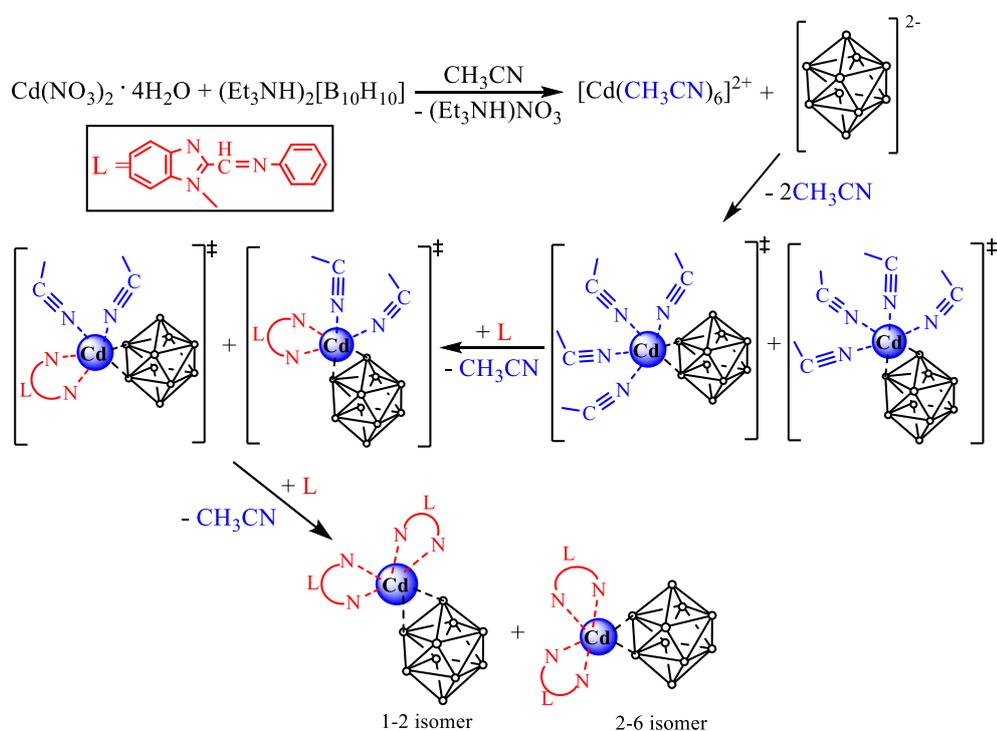


Схема 29. Предположительный механизм комплексообразования на примере образования изомеров 1-2 и 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

В случае проведения реакции комплексообразования в DMF, молекулы растворителя влияют на процесс и структуру конечных соединений. При растворении в ацетонитриле $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ диссоциирует, и молекулы DMF занимают апикальные вершины борного кластера, образуя соответствующие ассоциаты. Затем кадмий(II) координирует кластер через апикальное ребро, и добавление двух лигандов L приводит к замене молекул растворителя на лиганды L. Следовательно, присутствие молекул DMF приводит к селективному получению 2-6 изомера комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$.

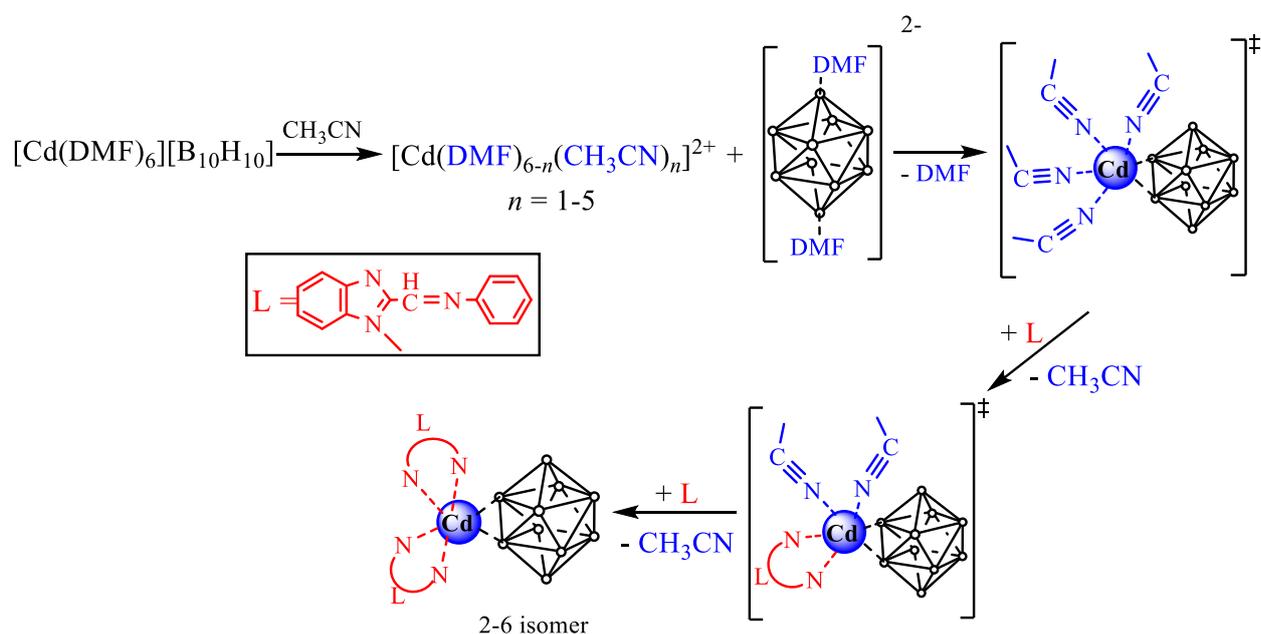


Схема 30. Предположительный механизм селективного образования комплекса 2-6 $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$.

3.5.2.4. Система $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] / \text{L}$

Учитывая результаты, полученные ранее, реакции комплексообразования $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ 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 $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$). Стоит отметить, что природа металла-комплексообразователя оказывает существенное влияние на состав и строение образующихся соединений.

В случае цинка(II) независимо от соотношения исходных реагентов и природы органического лиганда образуются *трис*-хелатные комплексы состава $[\text{Zn}(\text{L}^n)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($n = 1, 2$) (Схема 31).

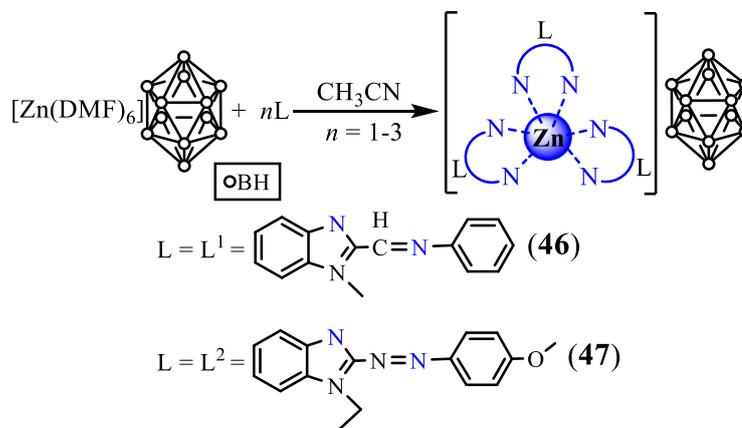


Схема 31. Синтез комплексов **46** · 2CH₃CN и **47**.

В случае кадмия(II) получены комплексные соединения $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**48** · 2CH₃CN) и $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**49** · CH₃CN), в которых додекагидро-*клозо*-додекаборатный анион координирован атомом кадмия(II) трехцентровыми двухэлектронными связями (Схема 32).

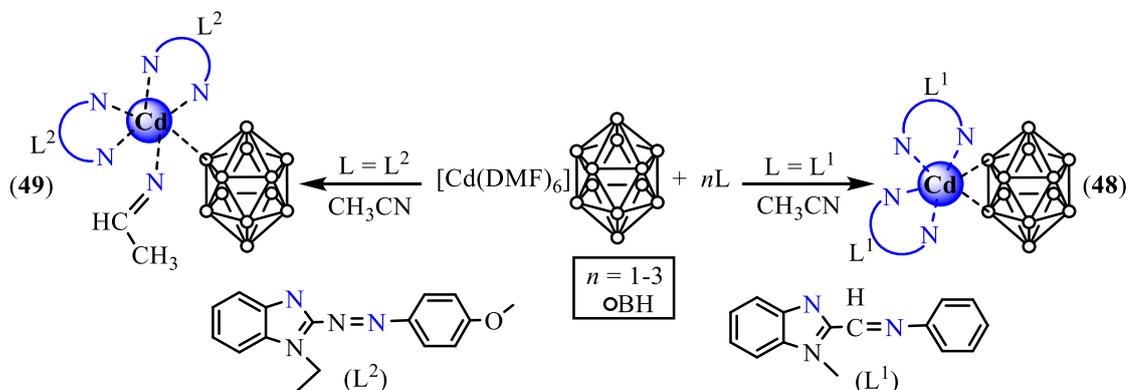


Схема 32. Синтез комплексов **48** · 2CH₃CN и **49** · CH₃CN.

Стоит отметить, что в случае декагидро-*клозо*-декаборатного аниона при проведении реакции комплексообразования в тех же условиях наблюдалось образование аналогичных комплексов $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**43**) и $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**45** · CH₃CN).

Как уже упоминалось выше, невозможность получения в данных условиях смешаннолигандных комплексов Zn(II), в которых анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ был бы

непосредственно координирован атомом металла, предопределяется природой металла. Только наличие более «мягкого» кадмия(II), позволило получить комплексы, в которых анион додекагидро-κлозо-додекаборатный анион выполняет роль внутрисферного лиганда.

Согласно данным РСА, в структуре комплекса **46** · 2CH₃CN (рис. 72) анионы [B₁₂H₁₂]²⁻ и молекулы ацетонитрила располагаются в пустотах между слоями катионов, таким образом, что два аниона находятся в окружении 10 катионов [Zn(L¹)₃]²⁺ (рис. 74а). Искаженное октаэдрическое окружение атома Zn(II) формируют шесть атомов азота от трех молекул лигандов L¹.

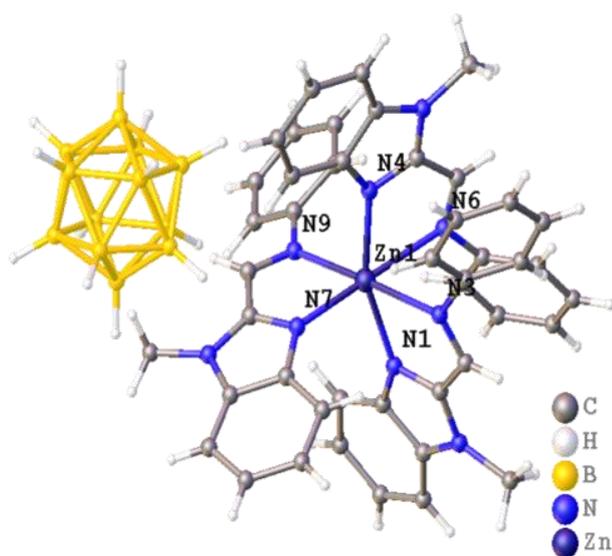


Рисунок 72. Структура комплекса [Zn(L¹)₃][B₁₂H₁₂] · 2CH₃CN (**46** · 2CH₃CN).

Аналогично вышеописанным комплексам катионы и анионы в соединении **46** · 2CH₃CN связаны межмолекулярными CH...NB и CH...B контактами (рис. 73б).

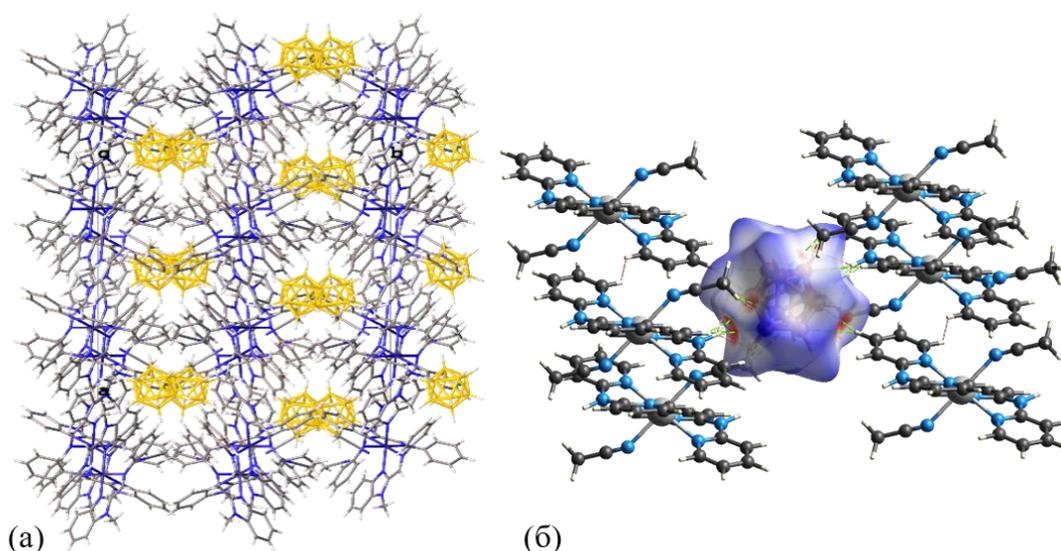


Рисунок 73. Кристаллическая упаковка комплекса $46 \cdot 2CH_3CN$ (а), поверхность Хиршфельда для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации межмолекулярных взаимодействий (б).

В структуре $48 \cdot 2CH_3CN$ (рис. 74) атом Cd(II) находится в квази-октаэдрическом окружении, образованном ребром додекагидро-клозо-додекаборатного аниона и четырьмя атомами N от двух молекул L^1 . Анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ координирован атомом металла ребром за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ).

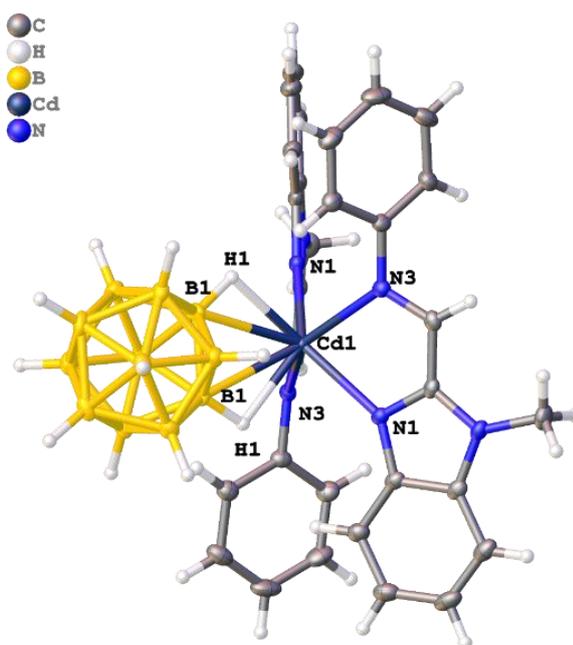


Рисунок 74. Структура комплекса $[Cd(L^1)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2CH_3CN$ ($48 \cdot 2CH_3CN$).

Расстояния Cd–В(Н) составляют 2.681(2) Å, Cd–Н(В) – 2.22 Å. Углы CdНВ составляют 101°. Длины связей Cd–N имидазольного фрагмента L¹ составляют 2.316(2) Å, что соответствует средним значениям длины связи Cd–N_{imidaz}, согласно Кембриджской структурной базе данных (2.24 Å) [103]. Длины связей Cd–N для атомов азота иминового фрагмента составляют 2.405(2) Å, что также сопоставимо со средним значением, найденным для длин связи Cd–N_{imin(Ph)} (2.40 Å). Углы NCdN составляют 71.5° и 93.2°.

В кристалле комплексы **48** · 2CH₃CN располагаются «голова к хвосту», таким образом, что додекагидро-κлозо-додекаборатный анион располагается между «крыльями» двух лигандов L¹. Столбцы комплексов направлены вдоль оси *b* в шахматном порядке (рис. 75а). Две трехцентровые двухэлектронные связи аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ с атомом металла на поверхности Хиршфельда показаны интенсивно окрашенной красной зоной (рис. 75б). Аналогично комплексу **31** · 2CH₃CN, анион [B₁₂H₁₂]²⁻ образует обширные внутри и межмолекулярные СН...(Н)В контакты с лигандом L¹ комплекса и сольватными молекулами ацетонитрила.

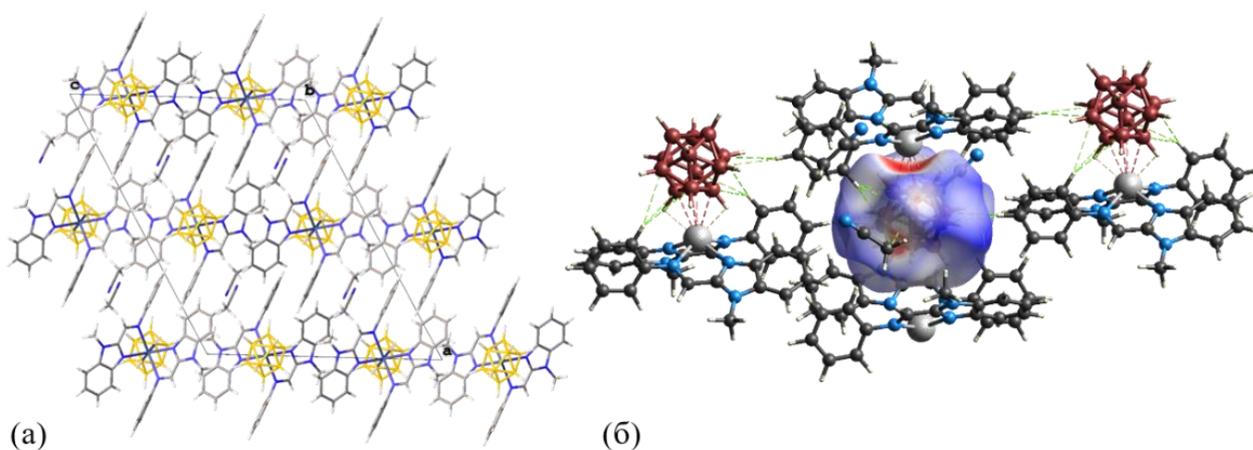


Рисунок 75. Кристаллическая упаковка комплекса [Cd(L¹)₂[B₁₂H₁₂]] · 2CH₃CN (**48** · 2CH₃CN) (а), поверхность Хиршфельда для аниона [B₁₂H₁₂]²⁻, отображенная с помощью *d*_{норм}, для визуализации межмолекулярных взаимодействий (б).

В комплексе **49** · CH₃CN (рис. 76) атом кадмия(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении, если принять, что додекагидро-κлозо-додекаборатный

анион занимает одно координационное место. Структура комплекса схоже с комплексом $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ (**45** · CH_3CN).

Координация аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ имеет промежуточный тип между связью в комплексе $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]$ (**31**) и связью в комплексе **48** · $2CH_3CN$. Расстояние Cd–H составляет 2.03 Å, Cd–B(1) – 2.732(2) Å, Cd–B(2) – 3.14 Å. Два лиганда L^2 координированы через имидазольный атом азота, длины связи Cd–N(1) и Cd–N(5) составляют 2.2273(12) и 2.2955(13) Å. Четвертое координационное место занято ацетонитрилом, длина связи Cd–N(9) равна 2.3141(15) Å.

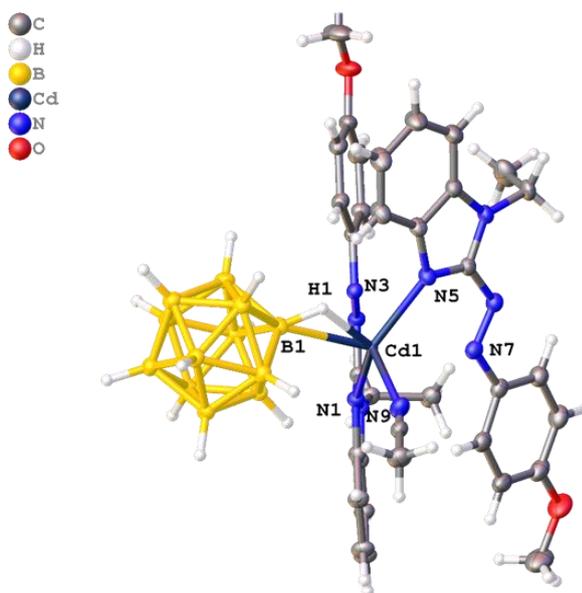


Рисунок 76. Структура комплекса $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{12}H_{12}]]$ · CH_3CN (**49** · CH_3CN).

Атомы азота N(3) и N(7) образуют укороченные внутримолекулярные контакты с атомом Cd(II) (2.60 и 2.72 Å) в направлениях, совпадающих с неподеленными электронными парами атомов азота. Таким образом, координационное окружение центрального атома можно рассматривать как 4 + 2.

В кристалле димеры комплекса **49** · CH_3CN , связанные π - π стекинг взаимодействиями (угол 5.5, расстояние центроид-центроид 3.75 Å, сдвиг 1.37 Å) между двумя лигандами L^2 и $CH\dots N$ контактами двумя молекулами ацетонитрила (рис. 77а), образуют стопки, параллельные оси c (рис. 77б). Стопки связаны друг с другом межмолекулярными $CH\dots(H)B$ контактами. Трехцентровая

двухэлектронная связь аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с атомом металла на поверхности Хиршфельда показана интенсивно окрашенным красным пятном (рис. 77в).

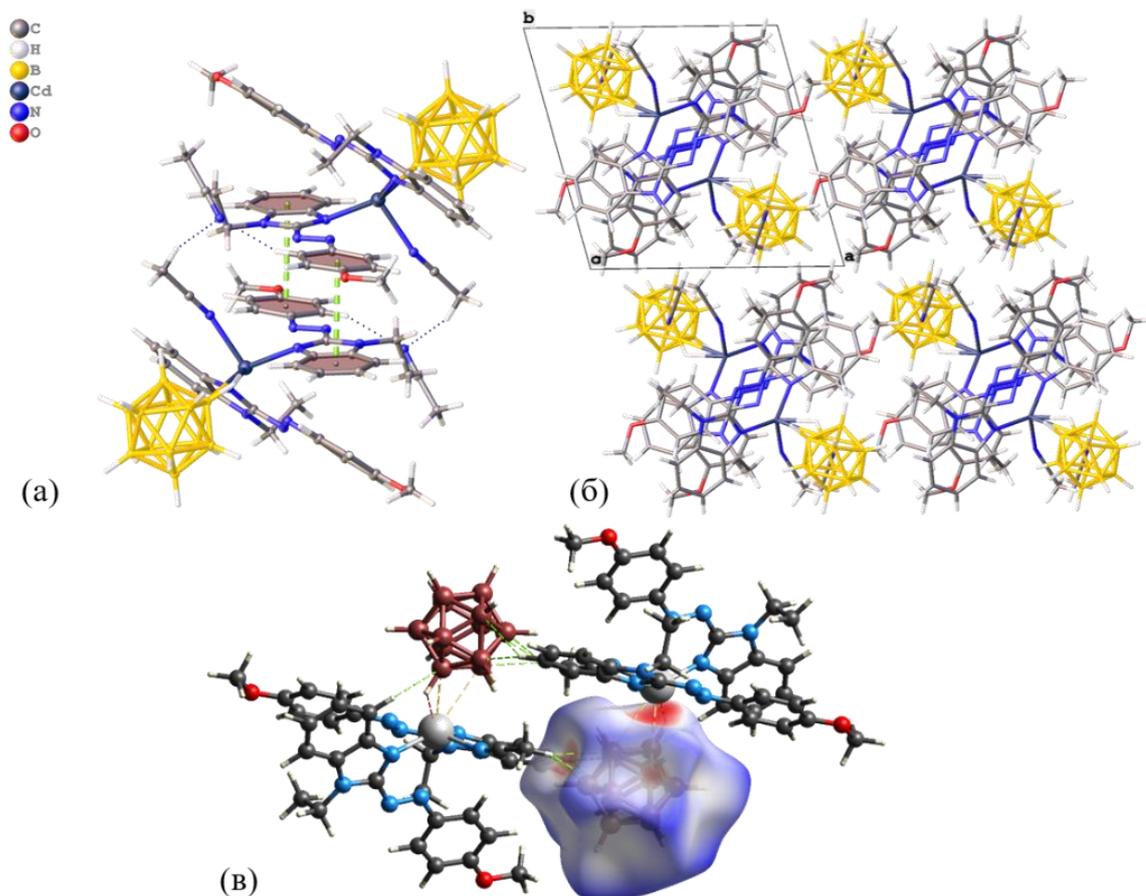


Рисунок 77. π - π стекнинг взаимодействия в комплексе **49** · CH₃CN (а), кристаллическая упаковка комплекса (б), поверхность Хиршфельда для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации межмолекулярных взаимодействий (в).

3.5.3. Данные оптической спектроскопии синтезированных соединений

3.5.3.1. ИК-спектры комплексов Zn(II) и Cd(II)

В ИК-спектрах комплексов **33**, **34**, **37**, **40**, **42** · 1.5CH₃CN, **43**, **46** · 2CH₃CN и **48** · 2CH₃CN бидентатно-циклическая координация лиганда L¹ через атомы азота имидазольной и линкерной групп C=N отражается в ИК-спектрах этих соединений изменениями количества и интенсивности полос $\nu(C=N)_{linker} \sim 1630$ и $\nu(C=N)_{imidaz} \sim 1585$ см⁻¹ в области валентно-деформационных колебаний связей C=N в

интервале 1700–1400 cm^{-1} по сравнению с ИК-спектром некоординированного лиганда (рис. 78).

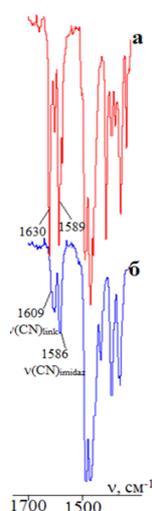


Рисунок 78. Фрагмент ИК-спектра лиганда L^1 (а) комплекса $[\text{Cd}(L^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (б).

При монодентатной координации лиганда L^2 в ИК-спектре комплексов **35** и **36** наблюдаются две интенсивные полосы $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidaz}}$ при ~ 1597 и ~ 1573 cm^{-1} . В ИК-спектрах комплексов **38**, **39**, **41**, **44**, **45** $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **47**, **49** $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ с бидентатно-циклической координацией лиганда L^2 проявляется дополнительная полоса слабой интенсивности при ~ 1650 cm^{-1} , которую можно отнести к валентному колебанию $\nu(\text{N}=\text{N})_{\text{link}}$ (рис. 79), запрещенному в соответствии с правилами отбора в ИК-спектре.

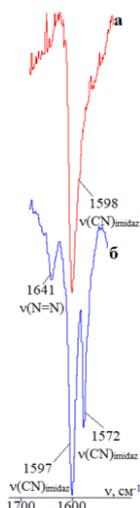


Рисунок 79. Фрагмент ИК-спектра лиганда L^2 (а) комплекса $[\text{Zn}L^2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (б).

Появление данной полосы, вероятно, обусловлено искажением симметрии молекулы лиганда L^2 при координации через атом азота имидазольной группы и наличием дальних контактов центрального атома металла с атомом азота линкерной $N=N$ -группы.

Координация анионов $(NO_3)^-$ в комплексах **37–41** с понижением точечной группы симметрии от C_{3v} до C_{2v} отражается в ИК-спектрах наличием двух интенсивных уширенных полос $\nu_{as}(N=O)$ около ~ 1460 и $\nu_s(N=O) \sim 1300$ cm^{-1} вместо одной полосы при ~ 1390 cm^{-1} для некоординированного аниона.

Наличие полосы $\nu(BH)_{MNB}$ средней интенсивности около $2360–2320$ cm^{-1} в ИК-спектрах комплексов **42** · $1.5CH_3CN$ –**45** · CH_3CN , **48** · $2CH_3CN$ и **49** · $2CH_3CN$ с кластерными анионами бора, свидетельствует о наличии трехцентровых двухэлектронных взаимодействий между атомами металлов и анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$).

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^- , $(NO_3)^-$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

3.5.3.2. Электронные спектры поглощения комплексов Zn(II) и Cd(II)

Электронные спектры записывались для образцов в виде суспензии в глицерине. В спектрах исходных лигандов L присутствуют полосы поглощения, характерные для замещенных бензольных циклов в интервале $200–260$ нм. Для молекулы бензола в соответствии с симметрией, возможны три электронных перехода с максимумами 183 , 203 и 255 нм. В спектрах (в рассматриваемом интервале длин волн) проявляются две полосы около 203 и 255 нм, которые согласно классификации полос поглощения относятся к ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ электронным переходам соответственно.

Кроме указанных полос поглощения в спектрах лигандов L в видимой области присутствует дополнительная полоса. В частности, в спектре лиганда L^1 наблюдается полоса с максимумом около 333 нм, в спектре L^2 – около 400 нм.

Указанные полосы можно отнести к полосам внутрелигандного переноса заряда (ВЛПЗ), что характерно для молекул такого типа, содержащих π -сопряженную систему двойных связей и электроноакцепторные группы атомов.

В спектрах рассматриваемых комплексов сохраняются уширенные полосы электронных переходов, характерные для замещенных бензольных циклов в прежнем интервале (200–260 нм) и наблюдается батохромный сдвиг полос внутрелигандного переноса заряда с сохранением интенсивности поглощения. Указанный батохромный сдвиг полосы ВЛПЗ в спектрах комплексов отражает смещение электронной плотности координированного лиганда к атому металла. В таблице 1 приведено положение полос поглощения в ЭСП исходных лигандов и комплексов Zn(II) и Cd(II).

Таблица 1. Максимумы длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах поглощения исходных лигандов L и комплексов Zn(II) и Cd(II).

| Соединение | λ_{max} , нм | Соединение | λ_{max} , нм |
|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| L ¹ | 333 | L ² | 400 |
| [Zn(L ¹) ₂ Cl ₂] (33) | 370 | [Zn(L ²) ₂ Cl ₂] (35) | ~435 |
| [Cd(L ¹) ₂ Cl ₂] (34) | 375 | [Cd(L ²) ₂ Cl ₂] (36) | ~457 |
| [Cd(L ¹) ₂ (NO ₃) ₂] (37) | ~380 | [Zn(L ²) ₂ (NO ₃) ₂] (38) | 465 |
| [ZnL ¹ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)] (40) | ~375 | [Cd(L ²) ₂ (NO ₃) ₂] (39) | ~430 |
| [Cd(L ¹) ₂ [B ₁₀ H ₁₀]] (43) | 374 | [Cd(L ²) ₂ (CH ₃ CN)[B ₁₀ H ₁₀]] (45) | 440 |

Проведенный анализ электронных спектров поглощения указывает на сохранение состояния электронной структуры лигандов L в комплексах, что свидетельствует о сохранении возможности переноса электронной плотности по системе сопряженных связей при координации лиганда к атому металла. Данный факт может априори свидетельствовать о сохранении люминофорных свойств лигандов L в рассматриваемых комплексах.

3.5.3.3. Люминесцентные свойства комплексов Zn(II) и Cd(II)

Люминесценция соединений с L², а также свободного лиганда L², возбуждалась светодиодным лазером вблизи максимума длинноволновой полосы в спектрах поглощения. В случае соединений с L¹ более подходящим было бы

возбуждение при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, однако, при использовании источника возбуждения пониженной мощности с такой длиной волны, слабую люминесценцию некоторых соединений с лигандом L^1 невозможно удовлетворительно зарегистрировать. Следовательно, оценку интенсивности люминесценции исследуемых соединений проводили в максимуме полосы при $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм. Некоторые люминесцентные характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Положение полосы люминесценции и интенсивность люминесценции в максимуме полосы ($\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм).

| № | Соединение | Интенсивность люминесценции (а.е.) | | Положение полосы люминесценции (нм) | |
|----|--|------------------------------------|------|-------------------------------------|------|
| | | 295 К | 77 К | 295 К | 77 К |
| | L^1 | 10 | 150 | 560 | 540 |
| 33 | $[\text{Zn}(L^1)_2\text{Cl}_2]$ | 1960 | 3500 | 522 | 569 |
| 34 | $[\text{Cd}(L^1)_2\text{Cl}_2]$ | 420 | 2500 | 530 | 537 |
| 37 | $[\text{Cd}(L^1)_2(\text{NO}_3)_2]$ | 3 | 40 | 570, 680 | 653 |
| 40 | $[\text{Zn}L^1(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ | 150 | 1000 | 512 | 511 |
| 43 | $[\text{Cd}(L^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ | 8 | 80 | 685 | 645 |
| | L^2 | 4 | 90 | 700 | 690 |
| 35 | $[\text{Zn}(L^2)_2\text{Cl}_2]$ | 7.3 | 36 | 730 | 735 |
| 36 | $[\text{Cd}(L^2)_2\text{Cl}_2]$ | 40 | 310 | 640 | 650 |
| 38 | $[\text{Zn}(L^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ | 142 | 1600 | 675 | 715 |
| 39 | $[\text{Cd}(L^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ | 12 | 210 | 670 | 675 |
| 45 | $[\text{Cd}(L^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ | 1 | 9 | 680 | 705 |

Для трех пар соединений цинка(II) и кадмия(II): **33** и **34**, **37** и **40**, **38** и **39** относительные интенсивности соединений цинка(II) выше, чем у соединений кадмия(II), что согласуется с известными данными [22, 105].

При координации яркость люминесценции возрастает в большинстве соединений. При понижении температуры интенсивность люминесценции лигандов и всех комплексов также возрастает в среднем на порядок величины. Бидентатно-циклическая координация молекулы L^1 обеспечивает значительную «жесткость» координационной сферы комплексов. Монодентатная координация лиганда L^2 в некоторых исследуемых комплексах, а также присутствие лигандов-тушителей, могут обусловить повышенную вероятность безызлучательной

дезактивации электронного возбуждения и, соответственно, менее интенсивную люминесценцию L^2 по сравнению с L^1 .

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 (рис. 80), что обусловлено, в основном, типом линкерной группы и различными размерами π -сопряженной системы.

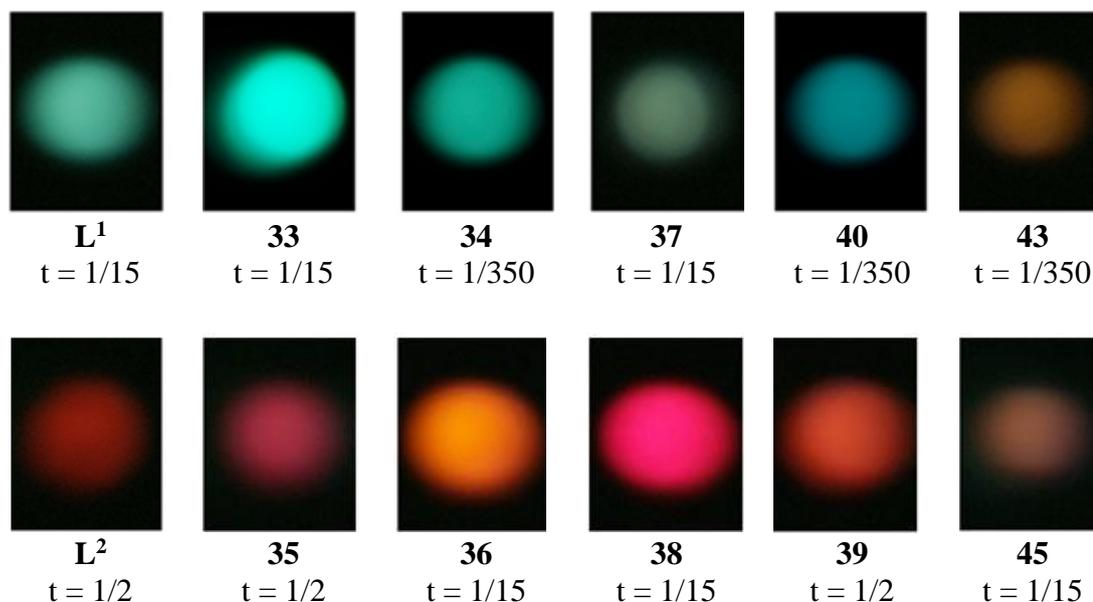


Рисунок 80. Фотографии люминесценции соединений с лигандами L^1 и L^2 при 295 K ($\lambda_{возб} = 405$ нм). Используемая экспозиция t (в долях секунды) указана для каждого образца.

Данные различия определяются особенностями электронных состояний L^1 , характерными для некопланарных бензаланилинов [106], и наличием электронодонорного метоксизаместителя в плоской молекуле L^2 . Широкая полоса в спектрах излучения лигандов и комплексов относится к флуоресценции (короткоживущей люминесценции с временем жизни $\tau \ll 10^{-6}$ с) из нижнего возбужденного синглетного состояния, и он связан с типичными $\pi^*-\pi$ или $\pi^*-\pi$ переходами.

Детальное рассмотрение характеристики флуоресценции для каждой из двух групп соединений с лигандами L^1 и L^2 с учетом особенностей кристаллических структур трёх соединений с L^1 : $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$ (**37**), $[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$ (**40**),

[Cd(L¹)₂[B₁₀H₁₀]] (**43**), и четырёх соединений с L²: [Zn(L²)₂Cl₂] (**35**), [Zn(L²)₂(NO₃)₂] (**38**), [Cd(L²)₂(NO₃)₂] (**39**) и [Cd(L²)₂(CH₃CN)[B₁₀H₁₀]] (**45**) приведено ниже.

Люминесценция комплексов Zn(II) и Cd(II) с лигандом L¹

В серии из пяти соединений с лигандом L¹ комплекс цинка(II) [Zn(L¹)₂Cl₂] (**33**) обладает наиболее интенсивной люминесценцией с небольшой зависимостью интенсивности от температуры, комплексы кадмия(II) **37** и **43** - наиболее слабой с заметной зависимостью интенсивности от температуры (рис. 81).

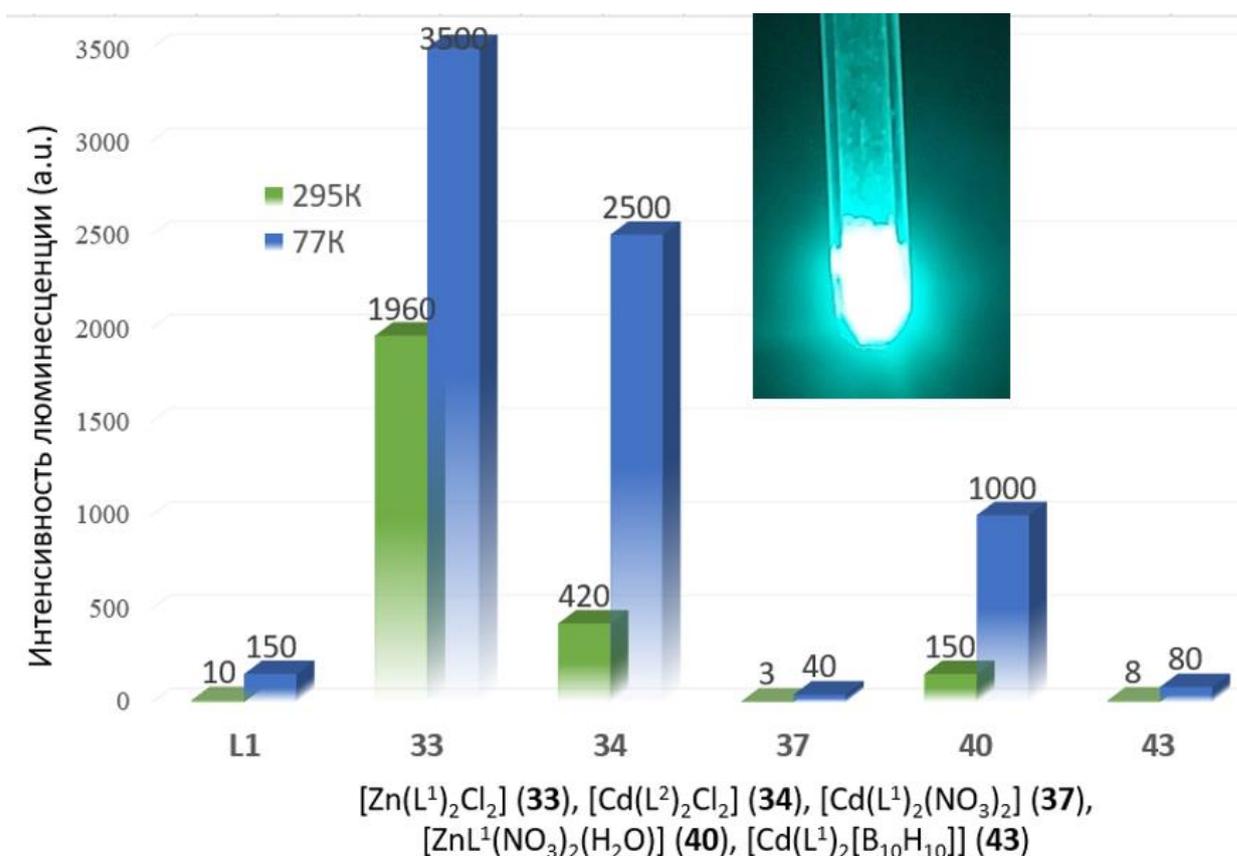


Рисунок 81. Интенсивности люминесценции комплексов при 295K (зеленый) и 77K (синий) ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$) и фотография соединения **33** с наиболее интенсивной зеленой люминесценцией.

Данные особенности люминесценции свидетельствуют о минимальных безызлучательных потерях в **33** и максимальных в **37** и **43**, что, вероятно, обусловлено более и менее прочным связыванием лиганда L¹ соответственно. К сожалению, строение соединения **33** неизвестно, но можно воспользоваться

описанными выше структурами соединений $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**37**), $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**40**) и $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**43**), чтобы объяснить отличия характеристик люминесценции. По сравнению с комплексами **37** и **43**, комплекс цинка(II) **40** обладает достаточно интенсивной люминесценцией, несмотря на наличие в его составе только одной молекулы L^1 и присутствие координированной молекулы воды, как правило, играющей роль тушителя.

Во всех трёх соединениях лиганд L^1 связан бидентатно через два атома азота, и его молекула не является плоской. Ближайшее окружение металла в **37** и **40** - октаэдрическое, в **43** – квази-октаэдрическое. Соединения отличаются природой металла, типом и размером неорганического лиганда, что определяет кристаллическую упаковку и длины связей металл-лиганд. Связи Cd–N в комплексе **37** (2.310 и 2.581 Å) длиннее, чем в **43** (2.282 и 2.459 Å), и длиннее, чем связи Zn–N в **40** (2.03–2.05 и 2.27 Å). Расстояния «металл-кислородсодержащий лиганд» Cd–O, равные 2.348 и 2.626 Å в **37**, также больше, чем расстояния Zn–O в **40**, равные 2.03–2.31 Å. Угол закручивания фенильного заместителя относительно плоскости бензимидазольного фрагмента в соединении **37** (42.7°) больше, чем в **45** (33°) и **40** (~27°). Очевидно, что молекула лиганда L^1 в комплексе цинка(II) **40** является более прочно связанной с атомом металла и плоской по сравнению с обоими комплексами кадмия(II), особенно с **37**. Кроме того, сеть водородных связей делает координационную сферу комплекса **40** ещё более «жесткой». Это объясняет относительно высокую интенсивность люминесценции данного соединения цинка(II). Наиболее низкая яркость соединения кадмия(II) **37** обусловлена значительной «гибкостью» координационной сферы комплекса из-за сравнительно длинных связей металл–лиганд, а также изогнутостью лиганда L^1 , несмотря на наличие упомянутых выше межмолекулярных контактов.

Причиной более интенсивной люминесценции соединения $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ (**33**) по сравнению с $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ (**34**) может быть бóльшая жесткость координационной сферы комплекса **33**, предположительно, за счёт более коротких связей металл-лиганд и более прочно связанных анионов Cl^- в полостях этой структуры.

Разная форма и ширина полос люминесценции комплексов с лигандом L^1 (рис. 82), вероятно, свидетельствует о вкладах излучательных электронных переходов разной природы.

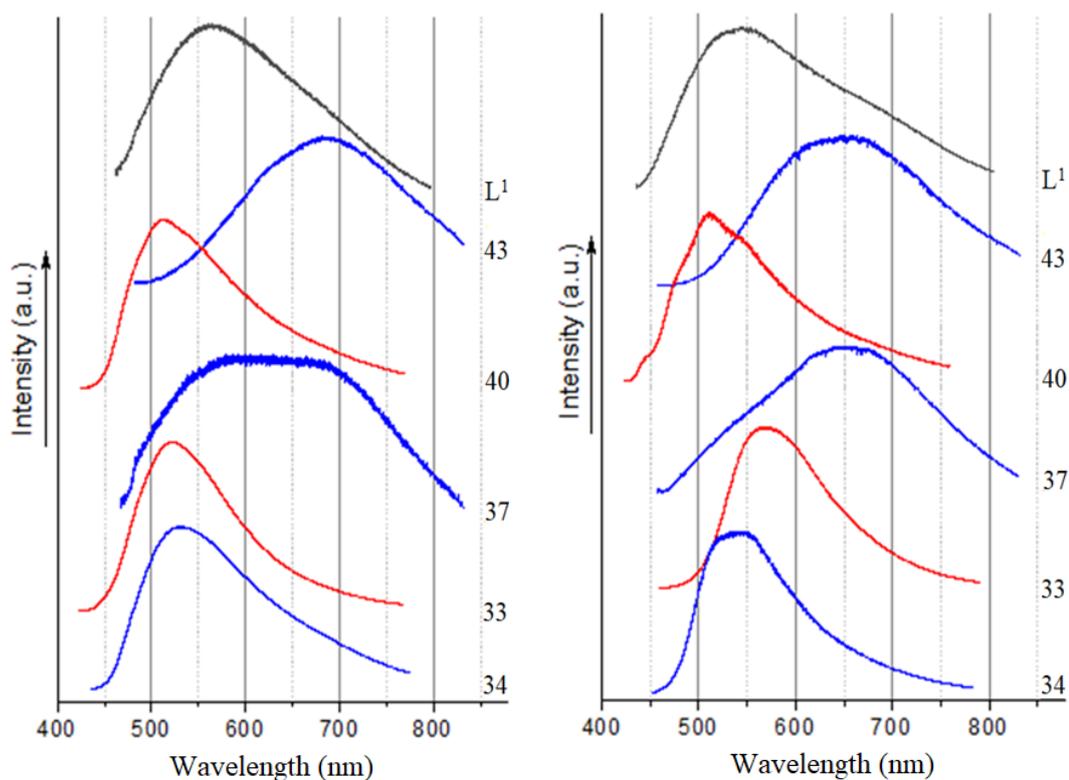


Рисунок 82. Спектры люминесценции L^1 , $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (**43**), $[ZnL^1(NO_3)_2(H_2O)]$ (**40**), $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$ (**37**), $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ (**33**), $[Cd(L^1)_2Cl_2]$ (**34**) при 295 (левый) и 77 К (правый), $\lambda_{возб} = 405$ нм.

Более прочное связывание L^1 с цинком(II) в **40** по сравнению с соединениями кадмия(II) **37** и **43** приводит к уменьшению электронной плотности в лиганде, что проявляется как гипсохромный сдвиг полосы люминесценции. Более слабое связывание L^1 с металлом в **37** и **43**, а также стеклинг-взаимодействия в **37** и специфические диводородные контакты $BH \dots HC$ (2.30–2.54 Å) в **43** могут привести к батохромному смещению полосы люминесценции при координации.

Люминесценция комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с лигандом L^2

В серии соединений $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ (**38**), $[Cd(L^2)_2(NO_3)_2]$ (**39**), $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ (**35**), и $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ (**45**) с известными кристаллическими структурами

интенсивность люминесценции уменьшается от высокой до низкой (табл. 2). При координации интенсивность люминесценции лиганда L^2 в комплексе **38** значительно выросла, в комплексе **45** понизилась (рис. 83), что свидетельствует о минимальных безызлучательных потерях в **38**, и максимальных в **45**.

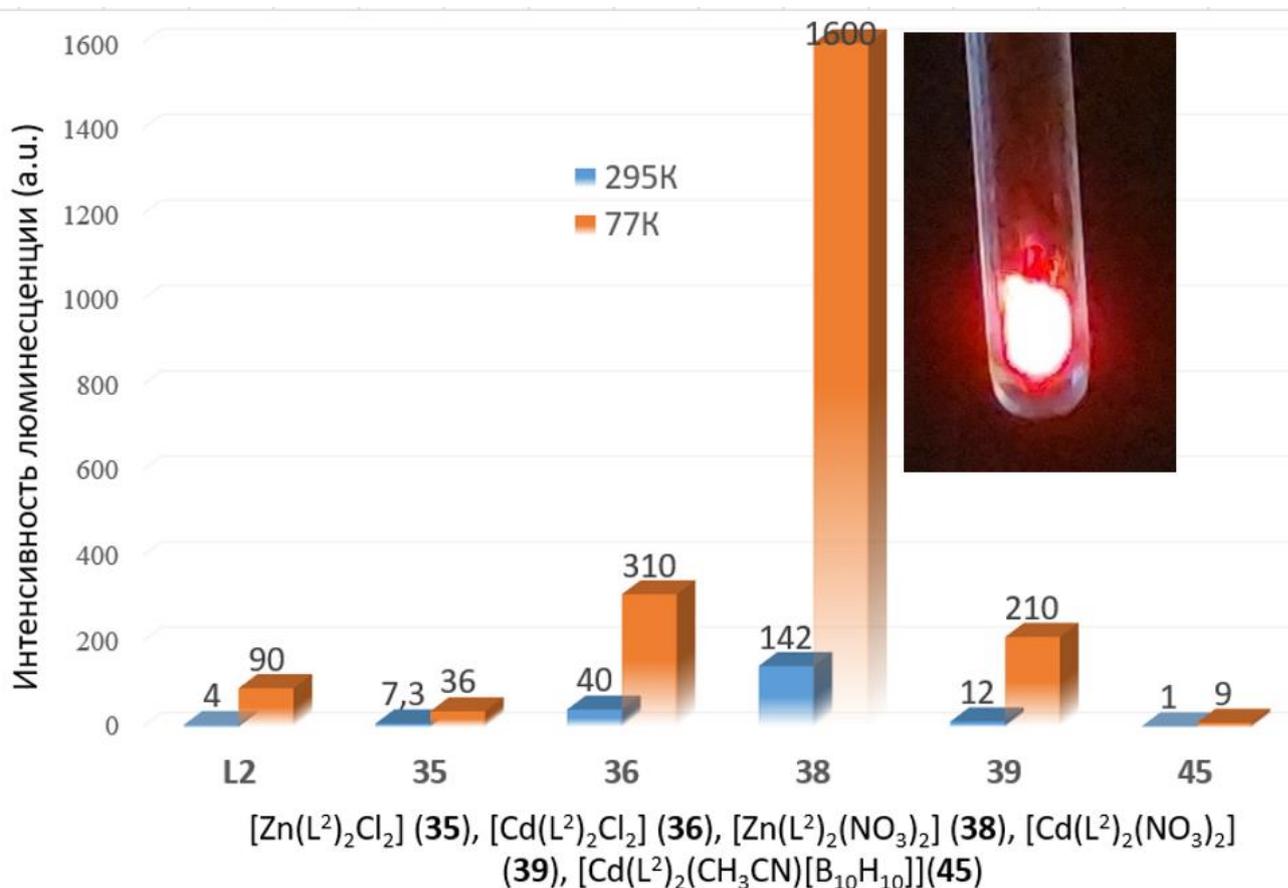


Рисунок 83. Интенсивности люминесценции при 295K (синий) и 77K (оранжевый) ($\lambda_{возб} = 405$ нм) и фотография соединения **38** с наиболее интенсивной красной люминесценцией.

При координации L^2 для всех комплексов, за исключением **35**, наблюдается гипсохромный сдвиг полосы флюоресценции (рис. 84), аналогично с комплексами цинка(II) и кадмия(II) с 1,3-бис(бензимидазол-1-ил)-2-пропанолом [107], что определяется делокализацией электронной плотности в лиганде.

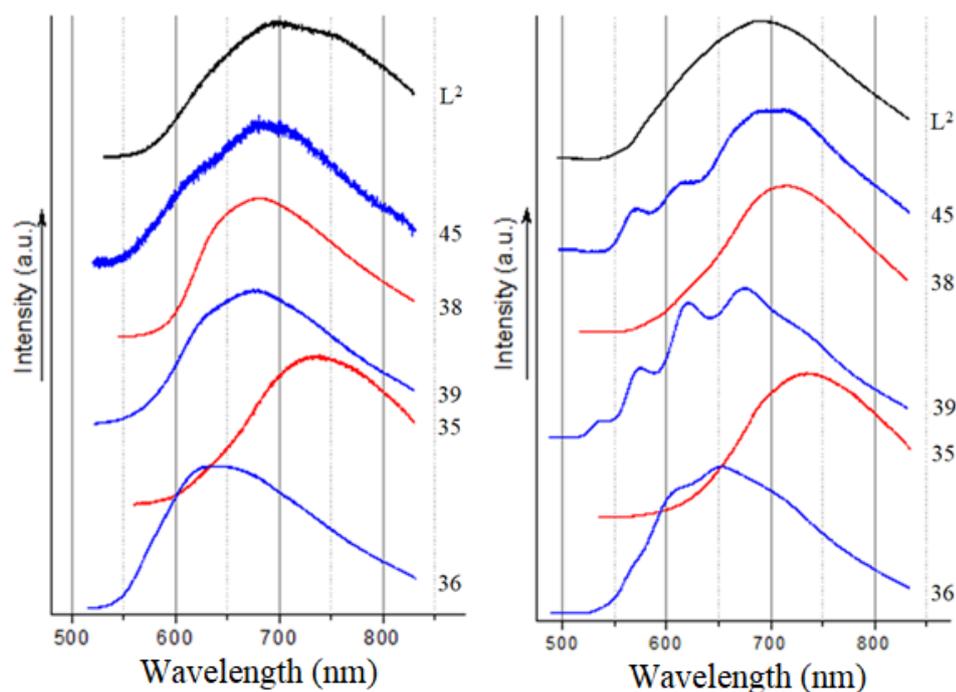


Рисунок 84. Спектры люминесценции L^2 , $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ (**45**), $[Zn(L^2)_2(NO_3)_2]$ (**38**), $[Cd(L^2)_2(NO_3)_2]$ (**39**), $[Zn(L^2)_2Cl_2]$ (**35**), $[Cd(L^2)_2Cl_2]$ (**36**) при 295 (левый) и 77 К (правый), $\lambda_{возб} = 405$ нм.

Батохромный сдвиг полосы в комплексе **35** по сравнению с изотипным соединением **38** обусловлен расширением π - π сопряженной системы в **35** и увеличением электронной плотности благодаря более плоской молекуле L^2 и её менее прочному связыванию. При 77 К в парах соединений цинка(II) и кадмия(II) с одинаковым набором лигандов: **35** и **36**, **38** и **39**, так же как и в паре **33** и **34** лигандами L^1 и Cl^- наблюдается сдвиг полосы люминесценции в красную область для соединений цинка(II), аналогично описанному в работе [22].

Форма полосы люминесценции в спектрах комплексов с лигандом L^2 и свободного L^2 идентична, что свидетельствует об одинаковом внутрелигандном характере излучения. При низких температурах спектры комплексов кадмия(II) с L^2 **36**, **39** и **45** имеют колебательную структуру (рис. 84). Частота колебания, образующего прогрессию, равная $\sim 1270\text{--}1320$ cm^{-1} , вероятно, соответствует одному из колебаний бензимидазольного фрагмента [108]. Подобные колебательные спектры известны для комплексов лантана с бензимидазол-

замещенными пиридин-2-карбоновыми кислотами [109] и нафтилкарбоксилатами гадолиния [110].

Проведено сравнение особенностей кристаллических структур комплексов **35**, **38**, **39**, и **45** и их влияние на свойства люминесценции полученных соединений.

В структуре комплекса кадмия(II) $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (**45**) связи металл-лиганд являются наиболее длинными ($\text{Cd-N} = 2.26$ и 2.3 \AA , $\text{Cd-неорганический лиганд} = 2.41\text{--}2.73 \text{ \AA}$) в ряду из четырёх рассматриваемых соединений. Один из двух лигандов L^2 не является плоским, угол отклонения $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$ от плоскости бензимидазольного фрагмента составляет $\sim 20^\circ$. Эти особенности строения вместе с изогнутостью одного из лигандов L^2 и присутствием координированной молекулы ацетонитрила с потенциальным -CH_3 тушителем обеспечивают значительные безызлучательные потери, что резко понижает интенсивность люминесценции.

Молекула L^2 в структурах $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2]$ (**35**) и $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**39**) практически плоская, её небольшая изогнутость обнаружена лишь в соединении $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**38**). Судя по рентгеноструктурным данным, жесткость координационной сферы сходных по строению комплексов цинка(II) **35** (К.Ч. (Zn) = 4) и **38** (К.Ч. (Zn) = 4 + 2) разная. Связи Zn-N в **38** (2.004 \AA) короче, чем в **35** (2.033 \AA), и объёмные анионы $(\text{NO}_3)^-$ расположены близко к металлу ($\text{Zn-O} = 2.0$ и 2.206 \AA). Кроме того, большое число межмолекулярных $\text{O}\dots\text{HC}$ контактов в комплексе **38** придаёт структуре дополнительную жесткость, в отличие от комплекса **35**, в котором ионы Cl^- ($\text{Zn-Cl} = 2.245 \text{ \AA}$) более свободно расположены с единственным межмолекулярным контактом $\text{Cl}\dots\text{HC}$. Это обеспечивает бóльшую свободу движений лиганда L^2 в **35**, что приводит к повышению скорости безызлучательной релаксации и, соответственно, к понижению интенсивности люминесценции. В свою очередь, структура комплекса кадмия(II) **39** с существенно бóльшими расстояниями металл-лиганд ($\text{Cd-N} = 2.226 \text{ \AA}$, $\text{Cd-O} = 2.39\text{--}2.43 \text{ \AA}$), чем в структуре комплекса цинка(II) **38**, должна быть более «гибкой», что также может объяснить меньшую яркость **39** по сравнению с **38**.

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 линейной $N=N$ -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): $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot DMF$, $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$, $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]_2$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]] \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^1)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN$, 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 и два порядка по сравнению с некоординированными лигандами L¹ и L².

Список литературных источников

1. Shubert D. Borax Poineer / D. Shubert // – 2001. – V. 20. – P. 8.
2. Clark J.D. Ignition! An Informal History of Liquid Rocet Propellants / J.D. Clark // Rutgers University Press: New Brunswick. – 1972. – P. 120.
3. Mader C.L. Research Report of Los Alamos Scientific Laboratory LA-2343 / C.L. Mader and L.C. Smith // – 1959.
4. Peneroux J. Preparation de L'ion enrichi en bore 10 en vue de son utilization en solution aqueuse comme absorbuere de netrons dans un reacteur nucleaire eue lourde (Commisaiat a l'elerqie atomique raPort CEA-R-446) / J. Peneroux // Cif-Suz-Yvette (France). – 1973.
5. Heying T.L. Polymers containing clusters of boron atoms / T.L. Heying // Progress in boron chemistry. – 1970. – V. 2. – P. 119.
6. Knoth W.N. Poliamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Patent US 3354121.
7. Fink Krz. Boron cluster compounds as new chemical leads for antimicrobial therapy / Krz. Fink and M. Uchman // Coord. Chem. Rev. – 2021. – V. 431. – P. 213684.
8. Su C.-K. Synthesis, characterization and luminescent sensing property of a novel Zn(II)-organic coordination polymer / C.-K. Su, L. Zhang, J.-W. Liang, X. He, K.-L. Zhang // Polyhedron. – 2019. – V. 162. – P. 245–254.
9. Zhu H. Three luminescent Cd(II) coordination polymers containing aromatic dicarboxylate and flexible bis(benzimidazole) ligands as highly sensitive and selective sensors for detection of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxoanions in water / H. Zhu, Y.-H. Li, Q.-Q. Xiao, G.-H. Cui // Polyhedron. – 2020. – V. 187. – P. 114648.
10. Xu J. Synthesis, band structure and multi-responsive luminescence sensing behavior of two Cd(II) coordination polymers / J. Xu, P. Zhu, Y. Wang, K.-L. Zhang // Inorg. Chim. Acta. – 2020. – V. 503. – P. 119376.
11. Han A. Synthesis, crystal structures, and luminescent properties of Zn(II), Cd(II), Eu(III) complexes and detection of Fe(III) ions based on a diacylhydrazone Schiff

- base / A. Han, H. Su, G. Xu, M.A. Khan, H. Li // RSC Adv. – 2020. – V. 10. – P. 23372–23378.
12. Fu M.-M. Two d^{10} metal coordination polymers as dual functional luminescent probes for sensing of Fe^{3+} ions and acetylacetonone with high selectivity and sensitivity / M.-M. Fu, Y.-H. Qu, V.A. Blatov, Y.-H. Li, G.-H. Cui J. // Solid State Chem. – 2020. – V. 289. – P. 121460.
 13. Tanaka H. Novel metal-chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices / H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada // J. Mat. Chem. – 1998. – V. 8. – P. 1999–2003.
 14. Vladimirova K.G. Theoretical study of structure and electronic absorption spectra of some schiff bases and their zinc complexes / K.G. Vladimirova, A.Ya. Freidzon, O.V. Kotova, A.A. Vaschenko, L.S. Lepnev, A.A. Bagatur'yants, A.G. Vitukhnovskiy, N.F. Stepanov, M.V. Alfimov // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 11123–11130.
 15. Xu H. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications / H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. – P. 3259–3302.
 16. Gusev A.N. Novel zinc complex with an ethylenediamine schiff base for high-luminance blue fluorescent OLED applications / A.N. Gusev, M.A. Kiskin, E.V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G.V. Baryshnikov, V.A. Minaeva, B.F. Minaev, Kh. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // J. Phys. Chem. C. – 2019. – V. 123. – P. 11850–11859.
 17. Hu Z. Chiral crystals based on achiral ligand and their framework dependent luminescent properties / Z. Hu, Q. Zhang, M. Zhang, W. Du, Y. Wang, J. Zhang, J. Wu, Y. Tian, M. Fang // Inorg. Chem. Comm. – 2018. – V. 97. – P. 149–156.
 18. Wang H. Synthesis, crystal structure, photophysical property and bioimaging application of a series of Zn(II) terpyridine complexes / H. Wang, F. Cai, D. Feng, L. Zhou, D. Li, Y. Wei, Z. Feng, J. Zhang, J. He, Y. Wu // J. Molec. Struct. – 2019. – V. 1194. – P. 157–162.

19. Gorczyński A. Luminescent activity of metallosupramolecular Cd(II) complexes containing dimethylterpyridine ligand / A. Gorczyński, D. Marcinkowski, D. Pakulski, M. Kubicki, J.M. Harrowfield, A.R. Stefankiewicz, Z. Hnatejko, V. Patroniak // *Arabian J. Chem.* – 2019. – V. 12. – P. 729–738.
20. Mao S. Three different configurations of d10 complexes based on benzoxazole pyridyl ligand: Synthesis, structures and properties / S. Mao, H. Zhang, K. Shen, Yu. Xu, X. Shi, H. Wu // *Polyhedron.* – 2017. – V. 134. – P. 336–344.
21. Zhan S.-J. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of three metal coordination polymers based on aromatic carboxylic acids and 2-(pyridine-4-yl)-(1H)-benzoimidazole / S.-J. Zhan, Yu Sun, S.-P. Li, G.-M. Tang, Y.-T. Wang, Y.-Z. Cui // *Polyhedron.* – 2017. – V. 121. – P. 252–263.
22. Bushuev M.B. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair– π interactions in the structure of ZnL_2Cl_2 / M.B. Bushuev, K.A. Vinogradova, V.P. Krivopalov, E.B. Nikolaenkova, N.V. Pervukhina, D.Yu. Naumov, M.I. Rakhmanova, E.M. Uskov, L.A. Sheludyakova, A.V. Alekseev, S.V. Larionov // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 371. – P. 88–94.
23. Ostrowski J.C. Near-infrared electroluminescent light-emitting devices based on ethyne-bridged porphyrin fluorophores / J.C. Ostrowski, K. Susumu, M.R. Robinson, M.J. Therien, G.C. Bazan // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 1296–1300.
24. Кузнецов Н.Т. Кластерные анионы бора в координационной химии / Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев // *Коорд. химия.* – 1991. – Т. 17. – С. 1157–1192.
25. Muetterties E.L. Polyhedral Boranes / E.L. Muetterties, W.H. Knoth Ed. M. Dekker. New York. 1968. – 197 p.
26. Greenwood N.N. Chemistry of the Elements 2nd ed / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. Butterworth-Heinemann, 1997. – 1359 p.
27. Narayan S.H. Boron Science: New Technologies and Applications / S.H. Narayan – Boca Raton: CRC Press, 2012. – 850 p.

28. Kuznetsov N.T. Reactivity of Polyhedral Cluster Anions $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) as Spatial Aromatic Systems / N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2002. – V. 47. – P. 68–104.
29. Sivaev I.B. Fifty years of the *closo*-decaborate anion chemistry / I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov, D. Naoufal // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2010. – V. 75. – P. 1149.
30. Sivaev I.B. Chemistry of *closo*-Dodecaborate Anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: A Review / I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, S. Sjöberg // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2002. – V. 67. – P. 679.
31. Avdeeva V.V. Silver and Copper Complexes with *closo*-Polyhedral Borane, Carborane and Metallacarborane Anions: Synthesis and X-ray Structure / V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, N.T. Kuznetsov // Crystals. – 2016. – V. 6. – Article number 60.
32. Avdeeva V.V. Coordination Compounds of Electron-Deficient Boron Cluster Anions $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) / V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, L.V. Goeva, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 55. – P. 2148–2202.
33. Avdeeva V.V. Coordination Chemistry of Iron Triad Metals with Organic N-Donor Ligands and Boron Cluster Anions $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ and $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$: Complexation and Accompanying Processes / V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 62. – P. 1673–1702.
34. Avdeeva V.V. Structural Diversity of Cationic Copper(II) Complexes with Neutral Nitrogen-Containing Organic Ligands in Compounds with Boron Cluster Anions and Their Derivatives (Review) / V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2020. – V. 65. – P. 514–534.
35. Авдеева В.В. Структурное разнообразие димерных кластеров на основе октадекагидро-эйкозаборатного аниона / В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, Е. Bernhardt, Н.Т. Кузнецов // Журн. структ. хим. – 2019. – Т. 60. – С. 726–747.

36. Авдеева В.В. Виды изомерии в солях и комплексах с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ / В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. – 2020. – Т. 65. – С. 334–359.
37. Sivaev I.B. Nitrogen Heterocyclic Salts of Polyhedral Borane Anions: from Ionic Liquids to Energetic Materials / I.B. Sivaev // Chem. Heterocycl. Comp. – 2017. – V. 53. – P. 638–658.
38. Sivaev I.B. Derivatives of the *closo*-Dodecaborate Anion and their Application in Medicine / I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, N.T. Kuznetsov // Russ. Chem. Bull. – 2002. – V. 51. – P.1362–1374.
39. Sivaev I.B. Chemistry of 11-Vertex Polyhedral Boron Hydrides (Review) / I.B. Sivaev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 64. – P. 955–976.
40. Химия неорганических гидридов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. Н.Т. Кузнецов. – М.: Наука, 1990. – 288 с.
41. Пирсон Р.Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р.Дж. Пирсон // Успехи химии – 1971. – Т. 40. Вып. 7. – С. 1259–1282.
42. Burgess J. Zinc: Inorganic & Coordination Chemistry / J. Burgess and Reg H. Prince // Encyclopedia of Inorganic Chemistry and Bioinorganic Chemistry (Wiley Online Library), 2011.
43. Borsari M. Cadmium: Coordination Chemistry / M. Borsari // Encyclopedia of Inorganic Chemistry and Bioinorganic Chemistry (Wiley Online Library), 2014.
44. Melnik M. Zinc(II) compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data (Review) / M. Melnik, K. Györyová, J. Skoršepa, C.E. Holloway // J. Coord. Chem. – 1995. – V. 35. – P. 179–279.
45. Archibald S.J. Zinc. / S.J. Archibald // Compr. Coord. Chem. II. – 2003. – P. 1147–1251.
46. Holloway C.E. Cadmium coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data / C.E. Holloway, M. Melnik // Main Group Met. Chem. – 1995. – V. 18. – P. 451–585.
47. Zimmermann L.W. Crystal Structures and Properties of Divalent Transition Metal Decahydro-*closo*-decaborate Hydrates $[M(H_2O)_6][B_{10}H_{10}] \cdot 2H_2O$ (M = Mn, Fe, Co,

- Ni, Zn) // L.W. Zimmermann, T. Schleid // *Z. Kristallogr.* – 2013. – V. 228. – P. 558–564.
48. Tiritiris I. Synthese und Kristallstruktur von Cadmium-Dodecahydro-*closo*-Dodekaborat-Hexahydrat, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ / I. Tiritiris, T. Schleid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631. – P. 1593–1596.
49. Nguyen Duc Van, Thesis: New salt-like dodecahydro-*closo*-dodecaborates and efforts for the partial hydroxylation of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ anions (Institut für anorganische Chemie der Universität, Stuttgart, 2009).
50. Малинина Е.А. Синтез и структура комплекса кадмия(II) $[\text{Cd}_2(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)_5(\text{DMFA})_4](\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2$ / Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // *Журн. неорг. хим.* – 2007. – Т. 52. – С. 922–926.
51. Zhang Z. $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Based Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) Complexes as Hypergolic Fuels with Superior Hypergolicity / Z. Zhang, Y. Zhang, Zh. Li, N. Jiao, L. Liu, S. Zhang // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 8. – P. 981–986.
52. Guggenberger L.J. The Crystal Structure of Tetraamminezinc Octahydrooctaborate(–2), $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{B}_8\text{H}_8$ / L.J. Guggenberger // *Inorg. Chem.* – 1969. – V. 8. – P. 2771–2774.
53. Renard S.L. Carbaborane salts of $[\text{ZnCl}(\text{Hpz}^{\text{tBu}})_3]^+$, a host for inorganic anions (Hpz^{tBu} = 5-*tert*-butylpyrazole) / S.L. Renard, A. Franken, C.A. Kilner, J.D. Kennedy, M.A. Halcrow // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 1634–1637.
54. Carruthers Ch. Host–guest influence on metallo-supramolecular assemblies with a cyclotrimeratrylene-type ligand / Ch. Carruthers, J. Fisher, L.P. Harding, M.J. Hardie // *Dalton Trans.*, – 2010. – V. 39. – P. 355–357.
55. Wehmschulte R.J. Cationic Ethylzinc Compound: A Benzene Complex with Catalytic Activity in Hydroamination and Hydrosilylation Reactions / R.J. Wehmschulte, L. Wojtas // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 11300–11302.
56. Prokhorov A.M. 9-Allyl-1,7-dicarbadodecaborane as a Dienophile in Aza Diels–Alder Reactions of 1,2,4-triazines: Synthesis of Pyridines Bearing a Carborane Cage

- / A.M. Prokhorov, P.A. Slepukhin, V.L. Rusinov, V.N. Kalinin, D.N. Kozhevnikov // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49. – P. 3785–3789.
57. Liguó Y. Crystal structure of (1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane-1,2-dithiolato- κ^2S,S')-bis(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')zinc(II), $C_{26}H_{26}B_{10}Zn_4S_2$ / Y. Liguó, W. Xin, N. Yongsheng, S. Haixiang, T. Dayong, G. Linna // Z. Kristallogr. NCS – 2019. – V. 234. – P. 295–297.
58. Xin W. Crystal structure of di- μ -chlorido-bis[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane- κ^2P,P']zinc(II), $C_{52}H_{108}B_{20}Cl_2P_4Zn_2$ / W. Xin, Y. Liguó, G. Qianqian, D. Yuqiang // Z. Kristallogr. NCS – 2016. Open Access
59. Rodríguez-Hermida S. Switchable Surface Hydrophobicity–Hydrophilicity of a Metal–Organic Framework / S. Rodríguez-Hermida, M.Y. Tsang, C. Vignatti, K.C. Stylianou, V. Guillerm, J. Pérez-Carvajal, F. Teixidor, C. Viñas, D. Choquesillo-Lazarte, C. Verdugo-Escamilla, I. Peral, J. Juanhuix, A. Verdaguer, I. Imaz, D. MasPOCH, J.G. Planas // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – V. 55. – P. 1–6.
60. Boldog I. 10-Vertex *closo*-carborane: a unique ligand platform for porous coordination polymers / I. Boldog, P.J. Bereciartua, R. Bulánek, M. Kučeráková, M. Tomandlová, M. Dušek, J. Macháček, D.D. Vos, T. Baše // CrystEngComm. – 2016. – V. 18. – P. 2036–2040.
61. Farha K.O. Synthesis and Hydrogen Sorption Properties of Carborane Based Metal–Organic Framework Materials / K.O. Farha, A.M. Spokoyny, K.L. Mulfort, M.F. Hawthorne, Ch.A. Mirkin, J.T. HuP // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 12680–12681.
62. Tsang M.Y. Carborane bis-pyridylalcohols as linkers for Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures and Guest-Framework dependent Mechanical Properties / M.Y. Tsang, S. Rodríguez-Hermida, K.C. Stylianou, F. Tan, D. Negi, F. Teixidor, C. Viñas, D. Choquesillo-Lazarte, C. Verdugo-Escamilla, M. Guerrero, J. Sort, J. Juanhuix, D. MasPOCH, J.G. Planas // Cryst. Growth Des. – 2017. – V. 17. – P. 846–857.
63. Spokoyny A.M. Porosity tuning of carborane-based metal–organic frameworks (MOFs) via coordination chemistry and ligand design / A.M. Spokoyny, K.O. Farha,

- K.L. Mulfort, J.T. HuP, Ch.A. Mirkin // *Inorg. Chim. Acta* – 2010. – V. 364. – P. 266–271.
64. Surikova M.A. Structure and Thermal Properties of Oligomeric Salts of *m*-Carboranedicarboxylic Acid / M.A. Surikova, E.A. Baryshnikova, N.I. Bekasova, Yu.L. Slovokhotov, I.S. Neretin, L.I. Komarova, I.O. Volkov // *Polymer Science, Ser. C* – 2009. – V. 51. – P. 74–80.
65. Oleshkevich E. All Inorganic made coordination polymers have been possible with the mcarboranylphosphinate ligand / E. Oleshkevich, I. Romero, F. Teixidor, C. Viñas // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 14785–14798.
66. Dou J. Synthesis and Crystal Structure of Three Carborane Complexes, $[M\{7,8-(O\text{Ph}_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10}\}_2]$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{Ni}(\text{thf})\{7,8-(O\text{Ph}_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10}\}_2] \cdot \text{thf}$, and Two Carborane Compounds, 1-($O\text{Ph}_2$)-2-(Ph_2)-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ and $\text{H}[7,8-(O\text{Ph}_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10}] \cdot 0.25C_2H_5OH$ / J. Dou, D. Zhang, D. Li, D. Wang // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 53–59.
67. Vicente M.G.H. First structural characterization of a covalently bonded porphyrin–carborane system / M.G.H. Vicente, D.J. Nurco, Sh.J. Shetty, C.J. Medforth, K.M. Smith // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 483–484.
68. Vicente M.G.H. Synthesis, dark toxicity and induction of in vitro DNA photodamage by a tetra(4-nido-carboranylphenyl)porphyrin / M.G.H. Vicente, D.J. Nurco, Sh.J. Shetty, J. Osterloh, E. Ventre, V. Hegde, W.A. Deutsch // *J. Photochem. Photobiol., B* – 2002. – V. 68. – P. 123–132.
69. Vicente M.G.H. Synthesis, Toxicity and Biodistribution of Two 5,15-Di[3,5-(nidocarboranylmethyl)phenyl]porphyrins in EMT-6 Tumor Bearing Mice / M.G.H. Vicente, A. Wickramasinghe, D.J. Nurco, H.J.H. Wang, M.M. Nawrocky, M.S. Makar, M. Miura // *Bioorg. Med. Chem.* – 2003. – V. 11. – P. 3101–3108.
70. Clark J.C. Novel carboranylporphyrins for application in boron neutron capture therapy (BNCT) of tumors / J.C. Clark, Fr.R. Fronczek, M.G.H. Vicente // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 2365–2368.

71. Smilowitz H.M. Microlocalization of lipophilic porphyrins: Non-toxic enhancers of boron neutron-capture therapy / H.M. Smilowitz, D.N. Slatkin, P.L. Micca, M. Miura // *Int. J. Radiat. Biol.* – 2013. – V. 89. – P. 611–617.
72. Ol'shevskaya V.A. Synthesis and antitumor activity of novel tetrakis[4-(closo-carboranylthio)tetrafluorophenyl]porphyrins / V.A. Ol'shevskaya, A.V. Zaitsev, V.N. Kalinin, A.A. Shtil // *Russ. Chem. Bull.* – 2014. – V. 63. – P. 2383–2387.
73. Nar I. A Phthalocyanine - *ortho* - Carborane Conjugate for Boron Neutron Capture Therapy: Synthesis, Physicochemical Properties, and *in vitro* Tests / I. Nar, S. Bortolussi, I. Postuma, A. Atsay, E. Berksun, E. Viola, C. Ferrari, L. Cansolino, G. Ricciardi, M.P. Donzello, Es. Hamuryudan // *ChemPlusChem.* – 2019.
74. Pietrangeli D. Water-soluble carboranyl-phthalocyanines for BNCT. Synthesis, characterization, and *in vitro* tests of the Zn(II)-*nido*-carboranyl-hexylthiophthalocyanine / D. Pietrangeli, A. Rosa, A. Pepe, S. Altieri, S. Bortolussi, I. Postuma, N. Protti, C. Ferrari, L. Cansolino, A.M. Clerici, E. Viola, M.P. Donzello, G. Ricciardi // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 11021–11028.
75. Semioshkin A. Reactions of oxonium derivatives of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ with phenoles, and synthesis and photochemical properties of a phthalocyanine containing four $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ groups / A. Semioshkin, O. Tsaryova, O. Zhidkova, V. Bregadze, D. Wöhrle // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2006. – V. 10. – P. 1293–1300.
76. Özgür N. A new unsymmetrical phthalocyanine with a single *o*-carborane substituent / N. Özgür, I. Nar, A. Gül, E. Hamuryudan // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 781. – P. 53–58.
77. Wöhrle D. Synthesis and photochemical properties of phthalocyanine zinc(II) complexes containing *o*-carborane units / D. Wöhrle, O. Tsaryova, A. Semioshkin, D. Gabel, O. Suvorova // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 747. – P. 98–105.
78. Vicente M.G.H. Porphyrin-based sensitizers in the detection and treatment of cancer: recent progress / M.G.H. Vicente // *Current Med. Chem., Anti-Cancer Agents* – 2001. – V. 1. – P. 175–194.

79. Barth R.F. Boron neutron capture therapy of brain tumors: an emerging therapeutic modality / R.F. Barth, A.H. Soloway, J.H. Goodman, R.A. Gahbauer, N. Gupta, T.E. Blue, W. Yang, W. Tjarks // *Neurosurgery* – 1999. – V. 44. – P. 433–450.
80. Greenwood N.N. Zinc and magnesium derivatives of decaborane / N.N. Greenwood, N.F. Travers // *J. Chem. Soc. A.* – 1968. – P. 15–20.
81. Greenwood N.N. Cadmium derivatives of decaborane / N.N. Greenwood, N.F. Travers // *J. Chem. Soc. A.* – 1967. – P. 880–884.
82. Greenwood N.N. Structure of the Polyhedral Metal-Borane Complex Methyltriphenylphosphonium Bis(dodecahydro-nido-decaborato)zincate $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$ / N.N. Greenwood, J.A. McGinney, J.D. Owen // *J. Chem. Soc. A* – 1971. – P. 809–813.
83. Greenwood N.N. Crystal structure of bis[bis(diethylether)- μ -(dodecahydro-nido-decaborato)-cadmium], $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})]_2$ / N.N. Greenwood, J.A. McGinney, J.D. Owen // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1972. – P. 989–999.
84. Goeta A.E. Unprecedented electron deficient bridging between zinc atoms by boron atoms of nido-carborane anions: preparation, crystal and molecular structure of the dimer $[(\text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{ZnNMe}_3]_2$ / A.E. Goeta, J.A.K. Howard, A.K. Hughes, A.L. Johnson, K. Wade // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 1713–1714.
85. Littger R. The Dipotassium Salt of the 6,6'-*commo*-Bis(tridecahydro-*nido*-6-cadmatedecaborate) Dianion: A New Type of Metal-Centered *commo*-Bis(metallaborane) / R. Littger, U. Englich, J.T. Spencer // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 6434–6436.
86. Lee J.-D. Charge-compensated Zn metallocenes with σ -/ π -chelating carboranyl ligands for the formation of constrained geometry Ru(II) and Ni(II) complexes / J.-D. Lee, W.-S. Han, T.-J. Kim, S.H. Kim, S.O. Kang // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 1018–1020.
87. Dontha R. A 3D Analogue of Phenyllithium: Solution-Phase, Solid-State and Computational Study of the Lithiacarborane $[\text{Li}-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ / R. Dontha, T.-Ch. Zhu, Y. Shen, M. Wörle, X. Hong, S. Duttwyler // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – P. 19007–19013.

88. Kirchmann M. Homoleptic Cadmium and Mercury Compounds of Stanna-*closo*-dodecaborate / M. Kirchmann, K. Eichele, L. Wesemann // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 5988–5991.
89. Gädt T. Stanna-*closo*-dodecaborate Chemistry / T. Gädt, L. Wesemann // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 2474–2481.
90. Wehmschulte R.J. Cationic Ethylzinc Compound: A Benzene Complex with Catalytic Activity in Hydroamination and Hydrosilylation Reactions / R.J. Wehmschulte, L. Wojtas // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 11300–11302.
91. Schaper T. Hexahydro-*closo*-hexaborate as a Ligand in Coordination Compounds: Synthesis and Crystal Structure of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Cd}(\eta^3\text{-B}_6\text{H}_6)_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / T. Schaper, W. Preetz // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 363.
92. Sheldrick G.M. S.A.D.A.B.S, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, – 1997.
93. Dolomanov O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339.
94. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. Crystal Explorer17.5. The University of Western Australia: Perth, Australia, 2017.
95. Беккер Х. Органикум: в 2-х т. / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер, К. Гевальд, Ф. Генц, Р. Глух, Г. Домкшке, Э. Зайлер, Р. Майер, П. Мец, К. Мюллер, Д. Пафель, Э. Фангхенель, Ю. Фауст, М. Фишер, В. Хабихер, К. Шветлик, Г. Шмидт, К. Шольберг, Г. Цеппенфельд (перевод с немецкого Е.В. Ивойловой) // Москва: МИР, 1992.
96. Miller H.C. Synthesis of Polyhedral Boranes / H.C. Miller, N.E. Miller, E.L. Muetterties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 3885–3886.
97. Greenwood N.N. Novel Synthesis of the $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ Anion / N.N. Greenwood, J.H. Morris // *Proc. Chem. Soc.* – 1963. – V. 11 – P. 338.
98. Avdeeva V.V. Cobalt(II) and nickel(II) complexes with 1-methyl-2-pyridin-2-yl-1H- and 1-methyl-2-phenyliminomethyl-1H-benzimidazoles and the *closo*-

- decaborate anion / V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, L.V. Goeva, E.A. Malinina, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 60. – P. 817–822.
99. McKinnon J. J. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces / J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman // Chem. Commun. – 2007. – P. 3814–3816.
100. Avdeeva V.V. Synthesis and structure of $[\text{NiL}_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (L = DMF or DMSO) as precursors for solid-phase synthesis of nickel(II) coordination compounds / V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, L.V. Goeva, G.A. Buzanov, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. – 2016. – V. 451. – P. 129–134.
101. Avdeeva V.V. $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (solv = DMF and DMSO) for low-temperature synthesis of borides / V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, A.V. Vologzhanina, L.V. Goeva, G.A. Buzanov, N.B. Generalova, E.A. Malinina, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2016. – V. 61. – P. 1125–1134.
102. Avdeeva V.V. Positional isomers of mononuclear silver(I) anionic complex $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x]]^-$ (x = 0 or 1) with apically and equatorially coordinated decahydrido-*closo*-decaborate and 2-chlorononahydrido-*closo*-decaborate ligands / V.V. Avdeeva, I.N. Polyakova, A.V. Vologzhanina, E.A. Malinina, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Polyhedron. – 2017. – V. 123. – P. 396–403.
103. Groom C.R. The Cambridge Structural Database / C.R. Groom, Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Cryst. – 2016. – B72. – P. 171–179 ver. 5.31, November 2019.
104. Avdeeva V.V. Ligand metathesis in copper(I) complex $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ to form $[\text{Cu}_2\text{L}_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (L = Ph_3P , 5Nphen) / V.V. Avdeeva, E.A. Malinina, A.V. Churakov, I.N. Polyakova, N.T. Kuznetsov // Polyhedron. – 2019. – V. 169. – P. 144–150.
105. Wang X.-F. Seven new Zn(II)/Cd(II) coordination polymers with 2-(hydroxymethyl)-1H-benzo[d]imidazole-5-carboxylic acid: Synthesis, structures and properties / X.-F. Wang, S.-B. Zhou, C.-C. Du, D.-Z. Wang, D. Jia // J. Solid State Chem. – 2017. – V. 252. – P. 72–85.

106. R.N. Nurmukhametov, Absorption and Luminescence of Aromatic Compounds, Khimiya, Moscow, 1971.
107. Wei X.-J. Construction of a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers bearing 1,3-bis(benzimidazol-1-yl)-2-propanol ligands: Syntheses, crystal structures, and sensing properties / X.-J. Wei, D. Liu, Y.-H. Li, G.-H. Cui // J. Solid State Chem. – 2020. – V. 284. – P. 121218.
108. L.J. Bellami, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen & Co. Ltd. Bungay, Suffolk, 1968.
109. Shavaleev N.M. Designing Simple Tridentate Ligands for Highly Luminescent Europium Complexes / N.M. Shavaleev, S.V. Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli // Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15. – P. 10790–10802.
110. Tsaryuk V.I. Luminescence efficiency of aromatic carboxylates of europium and terbium when methylene bridges and nitro groups are present in the ligands / V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, V.F. Zolin, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak // J. Appl. Spectr. – 2007. – V. 74. – P. 51–59.