

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737+541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$

© 2008 Т.М. Полянская*, М.К. Дроздова, В.В. Волков

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 2 августа 2007 г.

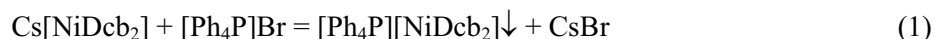
С доработки — 30 ноября 2007 г.

Синтезировано и исследовано методом РСА при комнатной температуре (295 К) новое соединение, содержащее катион тетрафенилфосфония и анион бисдикарболлил никеля(III) состава $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$. Кристаллографические данные: $C_{29}H_{42}B_{18}PCl_4Ni$, $M = 816,69$, система моноклинная, пр. гр. $P2/c$; параметры элементарной ячейки: $a = 13,5873(6)$, $b = 7,1475(2)$, $c = 20,7829(8)$ Å, $\beta = 94,4595(13)^\circ$, $V = 2012,2(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,348$ г/см³. Структура расшифрована прямым и Фурье-методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до заключительного фактора $R_1 = 0,0466$ для 3055 $I_{hkl} \geq 2\sigma_I$ из 23655 измеренных и 5618 независимых I_{hkl} (дифрактометр Bruker X8 APEX, λMoK_{α}).

Ключевые слова: металлопроизводное орто-карборана(12), анион бисдикарболлил никеля(III), тетрафенилфосфоний, синтез, молекулярная и кристаллическая структура.

Данная работа является продолжением серии наших работ по исследованию структур, содержащих кластерный карборановый фрагмент $|B_9C_2H_x|$, $x = 10-12$ [1–4]. Конкретный объект исследования — солеобразный комплекс, содержащий катион $(C_6H_5)_4P^+$ (кратко Ph_4P^+), и металлопроизводное орто-карборана(12) — анион $[Ni(B_9C_2H_{11})_2]^-$. В процессе выращивания монокристаллов соединения для РСА произошла сольватация его молекулой CCl_4 с образованием сольвата $[Ph_4P]^+ \{Ni[\pi-\eta^5-(3)-1,2-B_9C_2H_{11}]_2\}^- \cdot CCl_4$, **I**, которое по правилам ИЮПАК номенклатуры по химии называется [тетрафенилфосфоний](1+){3,3'-коммо-бис-[η^5 -1,2-дикарба-(3)-никель(III)-клозо-додекаборат]}(1-)-моно-тетрахлорметанат. Далее по тексту используем классические тривиальные названия по [5] для анионного π -лиганда $[(3)-1,2-B_9C_2H_{11}]^{2-}$ — дикарболлид, обозначив его $[Dcb]^{2-}$, а для всего комплексного аниона термин бисдикарболлил никеля(III) с обозначением $[NiDcb_2]^-$. В составе соединения присутствуют планарные органические ароматические циклы Ph и кластерный ароматический лиганд $[Dcb]^{2-}$, входящий в связанную систему $[Ni^{III}Dcb_2]^-$. Возможны взаимодействия делокализованных электронных систем этих фрагментов, которые могут отразиться на структурных, электронных, спектральных и других физических свойствах, например, как это показано в [6, 7]. Цель данной работы — определение методом РСА структуры сложного соединения **I**.

Экспериментальная часть. Основу соединения **I** — соль $[Ph_4P][NiDcb_2]$ **II** синтезировали по известному принципу осаждением "объемистого" аниона $[NiDcb_2]^-$ в водной среде ацетатного буфера с $pH \approx 4,5$ действием катиона $[Ph_4P]^+$ по реакции



при 70 °С с последующей фильтрацией, высушиванием и перекристаллизацией целевого соединения. "Стартовое соединение" $Cs[NiDcb_2]$ **III** синтезировали и охарактеризовали по прин-

* E-mail: polyan@che.nsk.su

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$

Брутто-формула	$C_{29}H_{42}B_{18}Cl_4NiP$
Молекулярный вес	816,69
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2/c$
Параметры элементарной ячейки: $a, b, c, \text{Å}$; β , град.	13,5873(6), 7,1475(2), 20,7829(8); 94,4595(13)
Объем, Å ³	2012,2(2)
Z	2
Плотность (расчет.), г/см ³	1,348
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,812
Размеры кристалла, мм	0,047 × 0,089 × 0,754
Область сбора данных по θ , град.	1,50—31,54
Число измеренных рефлексов	23655
Число независимых рефлексов	5618 [$R(\text{int}) = 0,0400$]
Число уточнявшихся параметров	327
Добротность уточнения по F^2	1,044
Заключительный R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0466, wR2 = 0,1177$
R -фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,1124, wR2 = 0,1569$
Коэффициент экстинкции	0,0007(8)
Остаточные пики на разностном синтезе, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,400 и -0,465
Номер депозита CCDC	668310

ципам и методикам, приведенным в [5, 8, 9]. Для подавления окисления аниона $[NiDcb_2]^-$ до нейтрального комплекса $[Ni^{IV}Dcb_2]^0$ ввели восстановитель Na_2SO_3 . В результате реакции (1) образовался аморфный светло-коричневый осадок II. Для его коагуляции в суспензию добавили $CaCl_2$. После охлаждения суспензии осадок II отфильтровали, промыли на фильтре водой, сушили на воздухе и в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Выход II 89 % по отношению к III. Продукт II растворим в ацетоне, ацетонитриле, бензоле, ДМФА, ДМСО, ТГФ, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , нерастворим в воде и CCl_4 .

Пригодные для РСА монокристаллы состава $[Ph_4P][Ni^{III}Dcb_2] \cdot CCl_4$ I получили кристаллизацией из раствора II в смеси $CH_2Cl_2-CCl_4$ при медленном фракционном испарении при комнатной температуре легкокипящего CH_2Cl_2 ($T_{\text{кип}} = 40,8 \text{ } ^\circ\text{C}$).

С целью определения температуры плавления I получены кривые термического анализа (ТА) на воздухе на дериватографе Паулик, Паулик, Эрдей, скорость нагревания 2,5 град./мин, масса навески 0,03 г, кварцевые тигли, эталон сравнения Al_2O_3 .

Экспериментальный массив рентгеновских отражений получен на автодифрактометре Bruker X8 APEX по стандартной методике при комнатной температуре [10]. Структура расшифрована комбинацией прямого метода (по программе SIR-97 [11]) и разностных Фурье-синтезов и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [12]. Положения атомов H рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении. Основные кристаллографические характеристики соединения, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3. Структура соединения депонирована в Кембриджском банке кристаллоструктурных

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d , Å в структурных фрагментах соединения $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ni—B(11)	2,114(3)	P—C(1)	1,796(3)	B(2)—B(3)	1,769(6)	B(5)—B(9)	1,757(6)
Ni—B(11)#1	2,114(3)	P—C(1)#2	1,796(3)	B(2)—B(11)	1,773(5)	B(5)—B(10)	1,759(6)
Ni—C(8A)	2,120(3)	P—C(7)	1,796(3)	B(2)—B(6)	1,775(6)	B(6)—B(11)	1,758(6)
Ni—C(8A)#1	2,120(3)	P—C(7)#2	1,796(3)	B(3)—C(7A)	1,726(5)	B(6)—B(10)	1,776(6)
Ni—B(9)	2,133(4)	B(1)—B(3)	1,734(6)	B(3)—C(8A)	1,729(5)	C(7A)—C(8A)	1,632(4)
Ni—B(9)#1	2,133(4)	B(1)—B(6)	1,758(6)	B(3)—B(4)	1,754(6)	C(7A)—B(11)	1,683(5)
Ni—C(7A)	2,150(3)	B(1)—B(5)	1,765(6)	B(4)—C(8A)	1,703(5)	C(8A)—B(9)	1,724(5)
Ni—C(7A)#1	2,150(3)	B(1)—B(2)	1,766(7)	B(4)—B(5)	1,754(7)	B(9)—B(10)	1,726(6)
Ni—B(10)	2,151(4)	B(1)—B(4)	1,780(7)	B(4)—B(9)	1,770(6)	B(10)—B(11)	1,764(6)
Ni—B(10)#1	2,151(4)	B(2)—C(7A)	1,696(5)	B(5)—B(6)	1,742(8)		

Пр и м е ч а н и е. Симметрические преобразования атомов: #1 $-x+2, -y, -z$; #2 $-x+1, y, -z+1/2$.

Т а б л и ц а 3

Основные валентные углы ω , град. в структурных фрагментах соединения $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Катион PPH_4		B(1)—B(2)—B(6)	59,5(3)	B(5)—B(6)—B(1)	60,6(3)
C(7)—P—C(7)#2	106,53(18)	C(7A)—B(2)—B(11)	58,0(2)	B(1)—B(6)—B(2)	60,0(2)
C(7)—P—C(1)#2	111,01(13)	B(6)—B(2)—B(11)	59,4(2)	B(10)—B(6)—B(11)	59,9(2)
C(7)#2—P—C(1)#2	110,51(13)	C(7A)—B(3)—C(8A)	56,4(2)	B(2)—B(6)—B(11)	60,2(2)
C(7)—P—C(1)	110,51(13)	C(7A)—B(3)—B(2)	58,1(2)	C(8A)—C(7A)—B(3)	61,9(2)
C(7)#2—P—C(1)	111,01(13)	B(1)—B(3)—B(2)	60,5(3)	B(2)—C(7A)—B(3)	62,2(2)
C(1)#2—P—C(1)	107,30(18)	C(8A)—B(3)—B(4)	58,5(2)	B(2)—C(7A)—B(11)	63,3(2)
C(6)—C(1)—P	122,6(2)	B(1)—B(3)—B(4)	61,3(3)	C(7A)—C(8A)—B(3)	61,7(2)
C(2)—C(1)—P	118,3(2)	C(8A)—B(4)—B(3)	60,0(2)	B(4)—C(8A)—B(3)	61,5(2)
C(8)—C(7)—P	122,4(2)	B(3)—B(4)—B(1)	58,8(2)	B(4)—C(8A)—B(9)	62,2(2)
C(12)—C(7)—P	117,8(3)	B(5)—B(4)—B(1)	59,9(3)	B(10)—B(9)—B(5)	60,7(3)
Анион $[Ni(B_9C_2H_{11})_2]$		C(8A)—B(4)—B(9)	59,5(2)	C(8A)—B(9)—B(4)	58,3(2)
B(6)—B(1)—B(5)	59,3(3)	B(5)—B(4)—B(9)	59,8(2)	B(5)—B(9)—B(4)	59,6(2)
B(3)—B(1)—B(2)	60,7(2)	B(6)—B(5)—B(10)	61,0(3)	B(5)—B(10)—B(6)	59,0(3)
B(6)—B(1)—B(2)	60,5(3)	B(6)—B(5)—B(1)	60,2(3)	B(5)—B(10)—B(9)	60,5(3)
B(3)—B(1)—B(4)	59,9(2)	B(1)—B(5)—B(4)	60,8(3)	B(6)—B(10)—B(11)	59,6(2)
B(5)—B(1)—B(4)	59,3(3)	B(10)—B(5)—B(9)	58,8(2)	B(10)—B(11)—B(6)	60,5(2)
C(7A)—B(2)—B(3)	59,7(2)	B(4)—B(5)—B(9)	60,6(2)	C(7A)—B(11)—B(2)	58,7(2)
B(3)—B(2)—B(1)	58,7(2)	B(5)—B(6)—B(10)	60,0(3)	B(6)—B(11)—B(2)	60,3(2)

Пр и м е ч а н и е. Симметрические преобразования атомов: #2 $-x+1, y, -z+1/2$.данных (CCDC 668310) и может быть получена по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Результаты и их обсуждение. Соединение **I** кристаллизуется в виде коричневых моноклинных кристаллов. PCA **I** показал, что кристаллическая структура ионно-молекулярная: построена из катионов PPH_4^+ , анионов $[Ni(Dcb_2)]^-$ и сольватных молекул CCl_4 в соотношении 1:1:1. Атом Ni занимает частную беспараметрическую позицию в центре симметрии, центральные атомы фосфора в катионе и углерода в молекуле CCl_4 занимают однопараметрическую по-

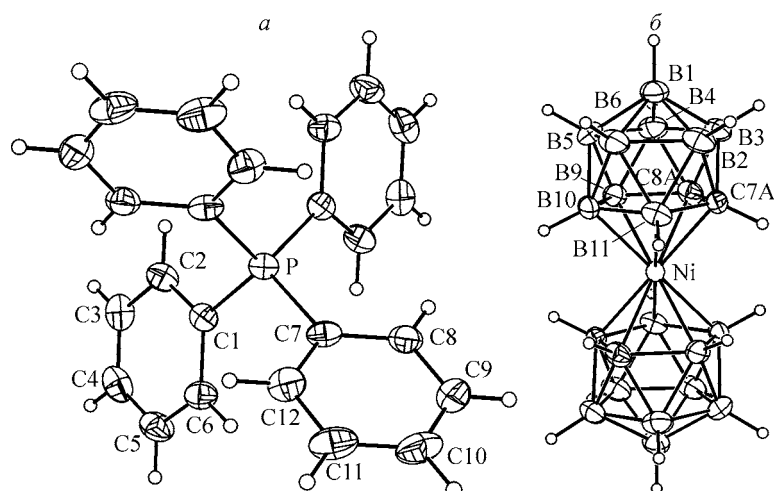


Рис. 1. Строение ионной пары в $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$ с нумерацией атомов: *a* — катион Ph_4P^+ , *б* — анион $[NiDcb]_2^-$. Тепловые эллипсоиды с 50%-й вероятностью

зицию на кристаллографической оси второго порядка, т.е. имеют симметрию C_2 . Все остальные атомы структуры занимают общие позиции. Строение ионной пары с нумерацией атомов показано на рис. 1.

Атом фосфора в катионе Ph_4P^+ соединения **I** имеет искаженную тетраэдрическую координацию, все длины связей P—C одинаковы и равны 1,796(3) Å, углы CPC находятся в интервале 106,5(2)—111,0(1)°, среднее значение равно 109,5°. Длины связей C—C и углы CCC в фенильных кольцах находятся в интервалах 1,358(5)—1,390(4) Å и 119,1(3)—120,7(4)°, средние значения равны 1,377 Å и 120,0°. Ph-кольца фактически плоские, среднеквадратичные отклонения для плоскостей 1 (атомы C(1)÷C(6)) и 2 (C(7)÷C(12)) равны 0,006 и 0,001 Å. Атом P фактически лежит в плоскостях Ph-колец, отклонения от плоскостей 1 и 2 равны 0,002 и 0,020 Å.

Двугранные углы между плоскостями Ph-колец равны 112,7 (пл. 1, 2), 82,7 (пл. 1, 3 (C(1A)÷C(6A))), 63,6 (1, 4 (C7B, C8B, C9A÷C12A)), 63,6 (2, 3), 77,7 (2, 4) и 112,7° (3, 4).

Геометрические параметры катиона хорошо согласуются с известными в литературе, например для соединений $[Ph_4P]_2[Hg(SCN)_4]$ [13], $[Ph_4P]^+(C_{12}N_4H_4)_2^-$ [14], $[Ph_4P]^+[(\pi-C_5H_5)Mo\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^-$ [15], $[Ph_4P]^+[PtCl_3(C_4H_8O_2)]^-$ [16].

Анион представляет собой два икосаэдра с общей вершиной, которая занята атомом Ni. В итоге в анионах две плоскости $\{C_2B_3\}$ связаны с атомом Ni по η^5 -типу. У центрального атома координационное число равно 10, координационный полиэдр — пентагональная антипризма. В анионе реализуется *транс*-положение пар атомов C—C лигандов $[Dcb]_2^{2-}$ в параллельных среднеквадратичных плоскостях, определяемых двумя пятиугольными гранями $\{C_2B_3\}$. Атом Ni удален от них на одинаковые расстояния, равные 1,564 Å. Пять атомов $\{C_2B_3\}$ в грани не точно компланарны: грань изогнута по линии C(7A)⋯B(10) и имеет конформацию *конверта* с двугранным углом 2,7°. Нижний пентагональный пояс B(2)—B(3)—B(4)—B(5)—B(6) также изогнут по линии B(3)⋯B(5), конформация *конверта* для него характеризуется значением угла 2,5°. Максимальные отклонения от среднеквадратичной плоскости $\{C_2B_3\}$ не превосходят 0,019 Å [для B(11)]. Двугранный угол между пентагональными поясами в каждом икосаэдрическом фрагменте лигандов $[Dcb]_2^{2-}$ составляет 1,1°. Отметим еще тот факт, что две связи Ni—B короче связи Ni—C (Ni(1)—B(11) = 2,114(3), Ni(1)—B(9) = 2,133(4), Ni(1)—C(7A) = 2,150(3) Å), хотя ковалентный радиус атома B (0,88 Å) больше, чем атома C (0,77 Å). В итоге расстояния от атомов Ni до координирующих атомов карборановых лигандов укладываются в интервал 2,114(3)—2,151(4) Å. Подобное явление уже неоднократно наблюдалось в ряде соединений аниона $[NiDcb]_2^-$ с другими катионами, например, с $[Me_4N]^+$ [17], $[C_6H_4S_4]^+$ (refcode YEDVIM, CBSD), $[H(1,10-C_{12}H_8N_2)_2]^+$ [2], где имеет место усиление связей металл—бор за счет связей металл—углерод. Кластерные атомы C в группе —C₂— располагаются на расстоянии 1,632(4) Å. Межатомные расстояния B—B и B—C лежат в интервалах 1,726(6)—1,780(7) и 1,683(5)—1,729(5) Å со средними значениями 1,760(6) и 1,710(5) Å соответственно.

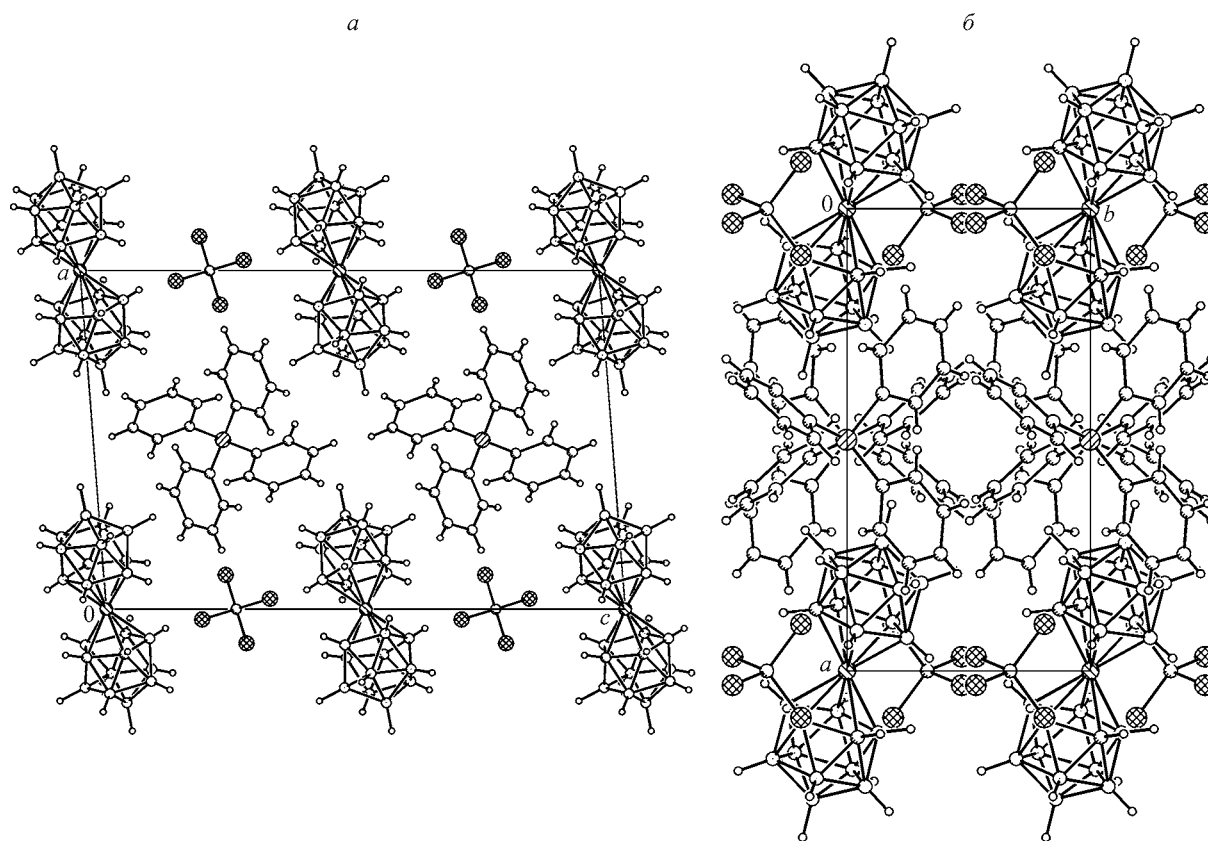


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $[(C_6H_5)_4P][Ni(B_9C_2H_{11})_2] \cdot CCl_4$: на плоскость (010) — *a*, на плоскость (001) — *б*

Сольватная молекула CCl_4 представляет правильный тетраэдр: связи C—Cl и углы ClCCl находятся в интервалах 1,741(3)—1,748(3) Å (средн. 1,745 Å) и 109,29(7)—109,87(29)° (средн. 109,5°).

Оцененные по данным РСА кратчайшие расстояния между атомами Ni в **I** равны 7,1475 Å и соответствуют кратчайшему периоду вдоль оси *b* элементарной ячейки. Ближе всех к атомам Ni расположены две молекулы CCl_4 : расстояния до центральных атомов молекул C(13) равны 5,706 Å. Два ближайших центральных атома фосфора катионов отстоят от атома никеля на 7,067 Å.

На рис. 2 показана укладка строительных единиц в проекциях кристаллической структуры на плоскости (010) и (001). Ближайший контакт между катионом и анионом, соответствующий атомам C(9)H(9)...N(1B)B(1) ($1-x, -y, -z$), равный 2,42 Å, превосходит сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода (2,40 Å).

По данным ТА и наблюдения за поведением кристаллов при нагревании на столике Кофлера соединение разлагается без плавления с потерей массы в интервале 70—120 °C. Вероятно, это связано с отщеплением CCl_4 .

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.В. Пересыпкиной и к.х.н. А.В. Вировцу за проведение рентгеноструктурного эксперимента, А.Ф. Маликовой за получение кривых ТА, д.х.н К.Г. Мякишеву за обсуждение данных ТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Надолинный В.А., Полянская Т.М., Волков В.В. и др. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 6. – С. 403 – 414.
2. Полянская Т.М., Надолинный В.А., Волков В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 5. – С. 905 – 916. *Polyanskaya T.M., Nadolinniy V.A., Volkov V.V. et al.* // J. Struct. Chem. – 2006. – **47**, N 5. – P. 894 – 905.
3. Полянская Т.М. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 5. – С. 898 – 904. *Polyanskaya T.M.* // J. Struct. Chem. – 2006. – **47**, N 5. – P. 887 – 893.
4. Ильинчик Е.А., Полянская Т.М., Волков В.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 307 – 317. *Ilichik E.A., Polyanskaya T.M., Volkov V.V.* // J. Struct. Chem. – 2007. – **48**, N 2. – P. 300 – 309.
5. Dunks G.B., Hawthorne M.F. // Boron Hydride Chemistry / Ed. E.L. Muetterties. – N. Y., San Francisco, London: Academic Press, INC, 1975. – P. 383 – 430.
6. Вировец А.В., Вакуленко Н.Н., Волков В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 3. – С. 72 – 77. *Virovets A.V., Vakulenko N.N., Volkov V.V. et al.* // J. Struct. Chem. – 1994. – **35**, N 3. – P. 339 – 344.
7. Волков В.В., Дроздова М.К., Полянская Т.М. и др. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 6. – С. 436 – 443.
8. Волков В.В., Ильинчик Е.А., Колесов Б.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 6. – С. 1060 – 1071. *Volkov V.V., Ilichik E.A., Kolesov B.A. et al.* // J. Struct. Chem. – 1996. – **37**, N 6. – P. 897 – 905.
9. Hawthorne M.F., Young D.C., Andrews T.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – **90**, № 4. – P. 879 – 896.
10. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03) and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
11. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. University of Gottingen, Germany, 1998.
13. Sakhri P.A., Beauchamp A.L. // Acta Crystallogr. – 1975. – **B31**, N 2. – P. 409 – 413.
14. Goldstein P., Self K., Trueblood K.N. // Ibid. – 1968. – **B24**, N 6. – P. 778 – 791.
15. Churchill M.R., Cooke J. // J. Chem. Soc. (A). – 1970. – N 12. – P. 2046 – 2053.
16. Colapietro M., Zambonelli L. // Acta Crystallogr. – 1971. – **B27**, N 4. – P. 734 – 740.
17. Hansen F.V., Hazell R.G., Hyatt C., Stucky G.D. // Acta Chem. Scand. – 1973. – **27**, N 4. – P. 1210 – 1218.