

УДК 546.271:547.495.9: 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
N,N',N''-ТРИФЕНИЛГУАНИДИНИЙ-БИС-[η^5 - π -(3)-ДИКАРБОЛЛИД]Ni(III)****Т.М. Полянская, М.К. Дроздова, В.В. Волков***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: polyan@niic.nsc.ru

Статья поступила 24 мая 2012 г.

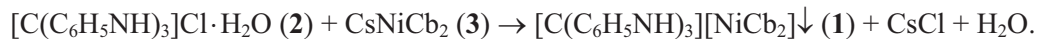
Получены монокристаллы и проведен РСА нового соединения, содержащего трифенилгуанидиний и бис(дикарболлид)никеля(III) $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{Ni}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]$. Кристаллографические данные: $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{B}_{18}\text{N}_3\text{Ni}$, $M = 611,87$, система моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 21,9085(5)$, $b = 19,9294(4)$, $c = 14,8721(4)$ Å, $\beta = 91,4033(9)^\circ$, $V = 6491,5(4)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,252$ г/см³, $T = 100$ К, $F(000) = 2536$, $\mu = 0,621$ мм⁻¹. Структура расшифрована прямым и Фурье методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропно/изотропном (для атомов Н) приближении до заключительного фактора $R_1 = 0,053$ для 10429 $I_{hkl} \geq 2\sigma_I$ (дифрактометр Bruker X8 APEX, MoK_α -излучение). Она содержит два независимых катиона $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3]^+$, различающихся конформацией, и два аниона $[\text{Ni}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ с одинаковой трансoidalной конформацией. Зафиксированы три типа слабых межмолекулярных взаимодействий: $\text{N}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^- \text{N}-\text{B}$; $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ между атомами Н(С) кластерных анионов и делокализованными π -системами Ph-колец катионов; $\pi \cdots \pi$ взаимодействия Ph-колец катиона 2 друг с другом.

Ключевые слова: низкотемпературный РСА, кристаллическая структура, трифенилгуанидиний, бис(дикарболлид)никеля, межмолекулярные взаимодействия.

Химия гидридов бора (боранов) интенсивно развивается последние десятилетия, поскольку бораны обладают важными функциональными свойствами [1–3]. Ее вещественные объекты могут быть подразделены на два класса. Первый — простейшие вещества, такие как боран BH_3 ; диборан(6) B_2H_6 ; аддукты $\text{L} \cdot \text{BH}_3$; анион тетрагидроборат BH_4^- , их производные и др. Второй обширный и сложный класс — высшие представители, такие как: пентаборан(9) B_5H_9 ; декаборан(14) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$; его димер $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ и полимеры на их основе; боразин *цикло*- $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$; трехмерные ароматические анионы *closo*- $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, где $n = 4-12$; *орто*-карборан(12) $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$; его анионные производные $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$, $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$; $[\eta^5-\pi-\text{Ni}^{\text{III}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$, $[\text{NiCb}_2]^-$; $\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{S}$, а также великое множество других. Возможны многочисленные сочетания этих сложных кластеров с катионами, образованными фрагментами органической химии. Таким объектом является комплекс $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}]_2\text{C}=\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}^+[\eta^5-\pi-(3)-\text{Ni}^{\text{III}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ (**1**), образованный катионом трифенилгуанидиния (далее Ph_3GH^+) и анионом бис(дикарболлид)никеля(III) $[\text{NiCb}_2]^-$. В **1** присутствуют гидридные атомы Н⁻ связей $\text{B}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ в производном карборана, классические углеводородные связи $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, фрагменты $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{N}$, а также два типа ароматических фрагментов с их делокализацией электронов по атомам: фенил $[\text{C}_6\text{H}_5]$ и трехмерный кластерный ароматический анион $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ [4]. Цель данной работы — определение методом РСА структуры сложного соединения **1**. Она является продолжением и развитием исследований в этом направлении: ра-

нее нами исследована структура, содержащая этот же катион $[\text{Ph}_3\text{GH}^+]$ с анионом BPh_4^- , производном тетрагидробората BH_4^- [5].

Синтез комплекса 1 и получение монокристаллов. Аморфный продукт **1** получен по реакции трифенилгуанидиния хлорида гидрата (**2**) с солью аниона $\text{Cs}^+[\pi\text{-Ni}^{\text{III}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ (**3**):



Навеску перекристаллизованного из воды (**2**) (марки Ч) 0,150 г (0,44 ммоль) растворяли при нагревании в 150 мл смеси 1:1 H_2O и ацетатного буферного раствора с pH 4,56. Продукт **3**, полученный по [6, 7], 0,201 г (0,44 ммоль) растворяли в 400 мл той же смеси с добавлением 0,05 г Na_2SO_3 . Растворы реагентов охлаждали до комнатной температуры. Профильтрованный раствор **3** приливали к раствору **2** при интенсивном перемешивании. Образовавшийся желто-зеленый осадок после коагуляции отфильтровывали, трижды промывали водой, высушивали в вакууме при комнатной температуре. Получено 0,220 г (0,36 ммоль) продукта **1**, выход 82,0 %. Продукт растворим в ацетоне, CH_3CN , ДМФА, ДМСО, C_6H_6 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ТГФ; нерастворим в воде и CCl_4 . При медленном испарении при комнатной температуре раствора продукта в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ выделены коричневые кристаллы, пригодные для РСА.

РСА 1. Съемку монокристаллов проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 100 К по стандартной методике (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована комбинацией прямого метода (по программе SIR-97 [8]) и разностных Фурье-синтезов. Уточнение координат и тепловых параметров неводородных атомов проведено по комплексу программ SHELXL-97 [9] в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Шесть атомов водорода у атомов азота в катионах локализованы в разностных синтезах электронной плотности, координаты остальных атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами, равными $U_{\text{эkv}}$ атома С или В, связанного с данным атомом Н, атомы Н(Н) в гуанидиниевых группировках — без наложения ограничений. Кристаллографические характеристики соединения, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1. Длины связей в катионах приведены в табл. 2, в анионах — в табл. 3, валентные углы в катионах — в табл. 4, в анионах — в табл. 5. Данные по структуре **1** депонированы в [10] (CCDC 874015) и могут быть получены по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/> или у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА состав **1** — $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3]^+[\text{NiCb}_2]^-$, т.е. комплекс не сольватирован, и его кристаллическая структура построена из катионов Ph_3GH^+ и анионов $[\text{NiCb}_2]^-$ в соотношении 1:1. Все атомы структуры занимают общие позиции. В симметрически независимой части моноклинной элементарной ячейки **1** содержатся два катиона Ph_3GH^+ и два аниона $[\text{NiCb}_2]^-$. Строение ионов и схема нумерации атомов показаны на рис. 1 и 2.

Геометрия катионов обычная (см. рис. 1). Тригональные гуанидиниевые центральные фрагменты обоих катионов — группы CN_3 — фактически плоские: их среднеквадратичные отклонения равны 0,000 и 0,002 Å. Соответствующие суммы валентных углов NCN при центральных атомах С(1) и С(20) равны 360,1 и 359,9° с интервалами варьирования 118,7(2)—121,7(2) и 119,5(2)—120,8(2)°. Длины связей С—N находятся в интервале 1,330(3)—1,340(3) Å (средн. 1,335(3) Å). Это значение гораздо ближе к среднему значению длины двойной связи С—N 1,29 Å, чем одинарной 1,44 Å. Оно отражает резонансную структуру гуанидиния. Одинарная связь Н—С(Ph) варьируется в интервале 1,433(3)—1,442(3) Å (средн. 1,438(3) Å). Максимальное отличие длин связей С—N в центральных плоских фрагментах CN_3 и связей Н—С(Ph) фактически укладывается в 3σ . Индивидуальные углы CNH заметно отличаются от 120° из-за участия атомов водорода в невалентных взаимодействиях.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$

Брутто-формула	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{B}_{18}\text{N}_3\text{Ni}$
Молекулярный вес	611,87
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{Å}$	21,9085(5), 19,9294(4), 14,8721(4)
β , град.	91,4033(9)
Объем, Å ³	6491,5(4)
Z	8
Плотность (расчет.), г/см ³	1,252
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,621
$F(000)$	2536
Размеры кристалла, мм	0,206×0,096×0,065
Область сбора данных по θ , град.	0,93—31,55
Интервалы индексов отражений	$-29 \leq h \leq 29, -23 \leq k \leq 28, -14 \leq l \leq 20$
Измер. / независ. отражений / $R(\text{int})$	52482 / 18529 / 0,061
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	10429
Число уточнявшихся параметров	835
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Добротность уточнения по F^2	0,971
Заключительный R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0528, wR2 = 0,1224$
R -фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,0997, wR2 = 0,1216$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ⁻³	0,45 / -0,39

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей $d, \text{Å}$ в катионах $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3]^+$ в структуре $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Катион 1							
C(1)—N(1)	1,332(3)	C(2)—C(7)	1,384(3)	C(8)—C(9)	1,389(3)	C(14)—C(19)	1,387(3)
C(1)—N(2)	1,338(3)	C(2)—C(3)	1,382(3)	C(8)—C(13)	1,390(3)	C(14)—C(15)	1,388(3)
C(1)—N(3)	1,340(3)	C(3)—C(4)	1,387(3)	C(9)—C(10)	1,381(3)	C(15)—C(16)	1,385(3)
N(1)—C(2)	1,439(3)	C(4)—C(5)	1,388(4)	C(10)—C(11)	1,386(3)	C(16)—C(17)	1,379(4)
N(2)—C(8)	1,437(3)	C(5)—C(6)	1,368(4)	C(11)—C(12)	1,385(3)	C(17)—C(18)	1,378(3)
N(3)—C(14)	1,436(3)	C(6)—C(7)	1,388(3)	C(12)—C(13)	1,385(3)	C(18)—C(19)	1,395(3)
Катион 2							
C(20)—N(4)	1,333(3)	C(21)—C(26)	1,386(3)	C(27)—C(28)	1,389(3)	C(33)—C(34)	1,384(3)
C(20)—N(5)	1,330(3)	C(21)—C(22)	1,380(3)	C(27)—C(32)	1,387(3)	C(33)—C(38)	1,389(3)
C(20)—N(6)	1,340(3)	C(22)—C(23)	1,394(3)	C(28)—C(29)	1,388(3)	C(34)—C(35)	1,381(3)
N(4)—C(21)	1,439(3)	C(23)—C(24)	1,380(4)	C(29)—C(30)	1,374(4)	C(35)—C(36)	1,381(3)
N(5)—C(27)	1,433(3)	C(24)—C(25)	1,387(3)	C(30)—C(31)	1,369(4)	C(36)—C(37)	1,389(3)
N(6)—C(33)	1,442(3)	C(25)—C(26)	1,380(3)	C(31)—C(32)	1,385(3)	C(37)—C(38)	1,380(3)

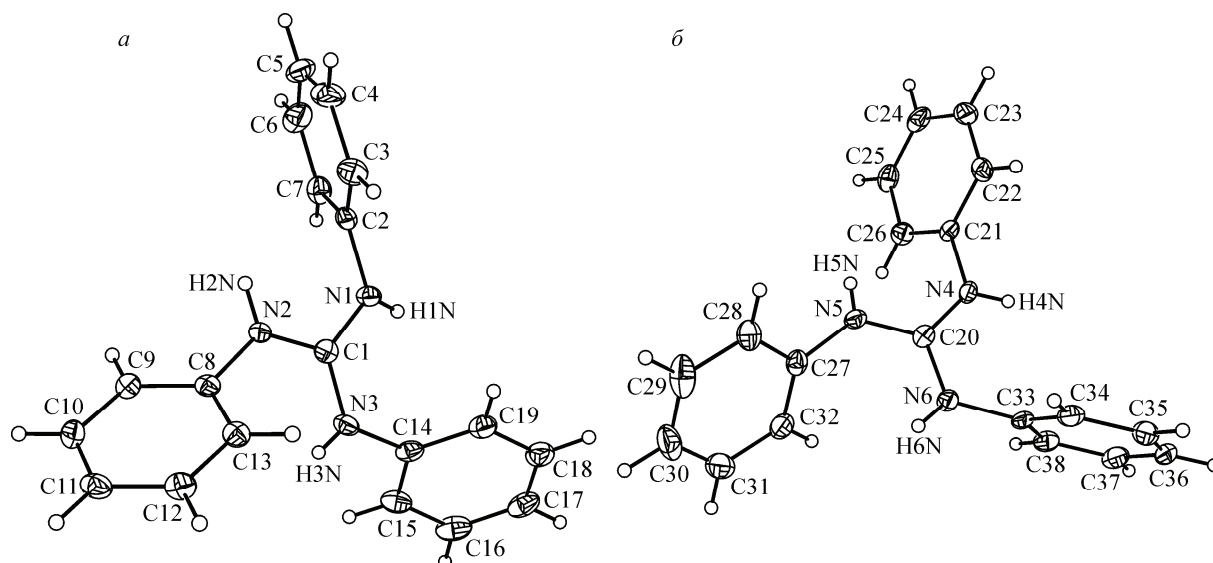


Рис. 1. Структура двух сортов катионов трифенилгуанидиния (а) и (б) с нумерацией атомов в структуре $[C(NHC_6H_5)_3][Ni(B_9C_2H_{11})_2]$

Ph-кольца катионов также фактически плоские: среднеквадратичные отклонения их плоскостей, содержащих атомы C(2)÷C(7) (далее плоскость 1), C(8)÷C(13) (пл. 2), C(14)÷C(19) (пл. 3), C(21)÷C(26) (пл. 4), C(27)÷C(32) (пл. 5), C(33)÷C(38) (пл. 6) не превышают 0,007 Å. Длины связей C—C в кольцах находятся в интервале 1,368(4)—1,395(3) Å (средн. 1,384(3) Å), углы CCC — в интервале 118,8(2)—121,2(2)° (средн. 120°). Конформация катионов существенно различается разворотами Ph-колец: в катионе 1 двугранные углы между центральным плоским фрагментом C(1)N₃ и плоскостями Ph-колец 1, 2 и 3 равны 74,3, 58,1 и 51,7°. В катионе 2 двугранные углы между центральным плоским фрагментом C(20)N₃ и плоскостями Ph-колец 4, 5 и 6 равны 57,4, 60,0 и 80,0°. Двугранные углы между плоскостями Ph-колец равны 93,2 (1, 2), 106,5 (1, 3) и 95,3° (2, 3) в катионе 1 и 93,4 (4, 5), 99,8 (4, 6) и 120,9° (5, 6) в катионе 2. Центральные плоские фрагменты CN₃ двух кристаллографически независимых катионов почти параллельны друг другу, угол между их среднеквадратичными плоскостями равен 6°.

Анионы представляют собой два икосаэдра с общей вершиной, которая занята атомом Ni^{III} (см. рис. 2). В итоге в анионах две

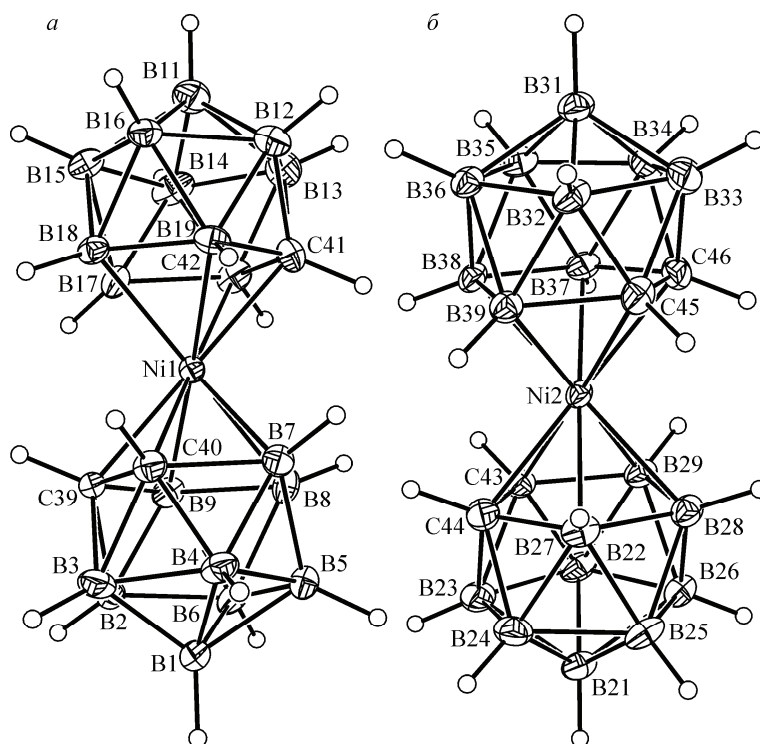


Рис. 2. Структура анионов $[Ni(1)(B_9C_2H_{11})_2]^-$ (а) и $[Ni(2)(B_9C_2H_{11})_2]^-$ (б) с нумерацией атомов в структуре $[C(NHC_6H_5)_3][Ni(B_9C_2H_{11})_2]$

Т а б л и ц а 3

Основные валентные углы ω , град. в катионах $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3]^+$ в структуре $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Катион 1					
C(1)—N(1)—C(2)	122,5(2)	C(5)—C(4)—C(3)	119,4(2)	C(11)—C(12)—C(13)	120,6(2)
C(1)—N(2)—C(8)	126,7(2)	C(6)—C(5)—C(4)	120,8(2)	C(8)—C(13)—C(12)	119,1(2)
C(1)—N(3)—C(14)	125,7(2)	C(5)—C(6)—C(7)	120,3(2)	C(19)—C(14)—C(15)	120,7(2)
N(2)—C(1)—N(1)	118,7(2)	C(2)—C(7)—C(6)	118,9(2)	C(19)—C(14)—N(3)	121,1(2)
N(2)—C(1)—N(3)	119,7(2)	C(9)—C(8)—C(13)	120,8(2)	C(15)—C(14)—N(3)	118,2(2)
N(1)—C(1)—N(3)	121,7(2)	C(9)—C(8)—N(2)	119,0(2)	C(14)—C(15)—C(16)	119,2(2)
C(7)—C(2)—C(3)	121,2(2)	C(13)—C(8)—N(2)	120,1(2)	C(17)—C(16)—C(15)	120,5(2)
C(7)—C(2)—N(1)	118,5(2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,2(2)	C(18)—C(17)—C(16)	120,2(2)
C(3)—C(2)—N(1)	120,3(2)	C(9)—C(10)—C(11)	120,7(2)	C(17)—C(18)—C(19)	120,2(2)
C(2)—C(3)—C(4)	119,4(2)	C(12)—C(11)—C(10)	119,6(2)	C(14)—C(19)—C(18)	119,1(2)
Катион 2					
C(20)—N(4)—C(21)	125,6(2)	C(22)—C(23)—C(24)	120,5(2)	C(30)—C(31)—C(32)	120,6(3)
C(20)—N(5)—C(27)	127,2(2)	C(25)—C(24)—C(23)	119,7(2)	C(31)—C(32)—C(27)	119,0(2)
C(20)—N(6)—C(33)	122,4(2)	C(24)—C(25)—C(26)	120,4(2)	C(34)—C(33)—C(38)	120,7(2)
N(4)—C(20)—N(6)	119,5(2)	C(21)—C(26)—C(25)	119,4(2)	C(34)—C(33)—N(6)	119,8(2)
N(4)—C(20)—N(5)	119,6(2)	C(28)—C(27)—C(32)	120,8(2)	C(38)—C(33)—N(6)	119,5(2)
N(6)—C(20)—N(5)	120,8(2)	C(28)—C(27)—N(5)	118,1(2)	C(35)—C(34)—C(33)	119,4(2)
C(26)—C(21)—C(22)	121,1(2)	C(32)—C(27)—N(5)	120,8(2)	C(34)—C(35)—C(36)	120,3(2)
C(26)—C(21)—N(4)	120,0(2)	C(29)—C(28)—C(27)	118,8(2)	C(35)—C(36)—C(37)	120,1(2)
C(22)—C(21)—N(4)	118,8(2)	C(28)—C(29)—C(30)	120,5(3)	C(36)—C(37)—C(38)	120,0(2)
C(23)—C(22)—C(21)	118,9(2)	C(31)—C(30)—C(29)	120,4(2)	C(33)—C(38)—C(37)	119,5(2)

Т а б л и ц а 4

Длины связей d , Å в анионе $[\text{Ni}(1)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ в структуре $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ni(1)—B(19)	2,093(3)	B(2)—C(39)	1,678(3)	C(39)—C(40)	1,556(3)	B(13)—C(41)	1,733(4)
Ni(1)—B(9)	2,100(3)	B(2)—B(3)	1,757(4)	C(39)—B(9)	1,736(4)	B(13)—B(14)	1,767(5)
Ni(1)—B(7)	2,105(3)	B(2)—B(6)	1,778(4)	C(40)—B(7)	1,746(4)	B(14)—C(42)	1,676(4)
Ni(1)—B(17)	2,116(3)	B(2)—B(9)	1,805(4)	B(7)—B(8)	1,782(4)	B(14)—B(15)	1,793(4)
Ni(1)—C(41)	2,124(2)	B(3)—C(39)	1,724(4)	B(8)—B(9)	1,782(4)	B(14)—B(17)	1,805(4)
Ni(1)—C(40)	2,128(2)	B(3)—C(40)	1,724(3)	B(11)—B(13)	1,754(4)	B(15)—B(18)	1,768(4)
Ni(1)—C(39)	2,135(2)	B(3)—B(4)	1,760(4)	B(11)—B(16)	1,777(4)	B(15)—B(16)	1,769(4)
Ni(1)—C(42)	2,142(2)	B(4)—C(40)	1,679(4)	B(11)—B(15)	1,785(4)	B(15)—B(17)	1,796(4)
Ni(1)—B(18)	2,170(3)	B(4)—B(7)	1,798(4)	B(11)—B(14)	1,785(4)	B(16)—B(18)	1,770(4)
Ni(1)—B(8)	2,173(3)	B(4)—B(5)	1,801(4)	B(11)—B(12)	1,789(5)	B(16)—B(19)	1,784(4)
B(1)—B(3)	1,762(4)	B(5)—B(6)	1,760(4)	B(12)—C(41)	1,688(4)	C(41)—C(42)	1,570(3)
B(1)—B(6)	1,781(4)	B(5)—B(8)	1,772(4)	B(12)—B(13)	1,761(4)	C(41)—B(19)	1,738(3)
B(1)—B(5)	1,782(4)	B(5)—B(7)	1,789(4)	B(12)—B(16)	1,782(4)	C(42)—B(17)	1,741(4)
B(1)—B(2)	1,787(4)	B(6)—B(8)	1,777(4)	B(12)—B(19)	1,790(4)	B(17)—B(18)	1,782(4)
B(1)—B(4)	1,788(4)	B(6)—B(9)	1,788(4)	B(13)—C(42)	1,722(4)	B(18)—B(19)	1,781(4)

Т а б л и ц а 5

Длины связей d , Å в анионе $[\text{Ni}(2)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ в структуре $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ni(2)—B(37)	2,108(3)	B(22)—C(43)	1,674(3)	C(43)—C(44)	1,568(3)	B(33)—C(45)	1,727(4)
Ni(2)—B(29)	2,110(3)	B(22)—B(23)	1,768(4)	C(43)—B(29)	1,743(4)	B(33)—B(34)	1,764(5)
Ni(2)—B(39)	2,110(3)	B(22)—B(26)	1,790(4)	C(44)—B(27)	1,740(4)	B(34)—C(46)	1,674(4)
Ni(2)—B(27)	2,116(3)	B(22)—B(29)	1,802(4)	B(27)—B(28)	1,773(4)	B(34)—B(35)	1,786(4)
Ni(2)—C(44)	2,133(2)	B(23)—C(44)	1,725(4)	B(28)—B(29)	1,788(4)	B(34)—B(37)	1,793(4)
Ni(2)—C(46)	2,138(2)	B(23)—C(43)	1,728(4)	B(31)—B(33)	1,755(4)	B(35)—B(36)	1,766(4)
Ni(2)—C(45)	2,138(2)	B(23)—B(24)	1,759(5)	B(31)—B(35)	1,770(4)	B(35)—B(38)	1,774(4)
Ni(2)—C(43)	2,143(2)	B(24)—C(44)	1,674(4)	B(31)—B(32)	1,782(4)	B(35)—B(37)	1,795(4)
Ni(2)—B(28)	2,189(3)	B(24)—B(25)	1,786(4)	B(31)—B(36)	1,784(4)	B(36)—B(38)	1,782(3)
Ni(2)—B(38)	2,189(3)	B(24)—B(27)	1,794(4)	B(31)—B(34)	1,785(4)	B(36)—B(39)	1,792(4)
B(21)—B(23)	1,753(4)	B(25)—B(26)	1,764(4)	B(32)—C(45)	1,678(3)	C(45)—C(46)	1,558(3)
B(21)—B(22)	1,779(4)	B(25)—B(28)	1,781(4)	B(32)—B(33)	1,773(4)	C(45)—B(39)	1,741(4)
B(21)—B(25)	1,780(4)	B(25)—B(27)	1,798(4)	B(32)—B(36)	1,779(4)	C(46)—B(37)	1,741(4)
B(21)—B(24)	1,788(4)	B(26)—B(28)	1,770(4)	B(32)—B(39)	1,799(4)	B(37)—B(38)	1,783(4)
B(21)—B(26)	1,791(4)	B(26)—B(29)	1,790(4)	B(33)—C(46)	1,725(4)	B(38)—B(39)	1,789(4)

плоскости $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ связаны с атомом Ni по η^5 -типу. Конформация анионов трансoidalная, т.е. реализуется *транс*-положение пар атомов C—C лигандов $[\text{Cb}]^{2-}$ в среднеквадратичных плоскостях, определяемых двумя пятиугольными гранями $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$. Атом Ni(1) отстоит от них фактически на одинаковом расстоянии, равном 1,545 Å, атом Ni(2) — чуть подальше, на 1,557 и 1,556 Å.

Среднеквадратичные плоскости, определяемые двумя $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ гранями, почти параллельны, двугранные углы φ равны 1,7 и 0,6° для анионов 1 и 2 соответственно. Пять атомов $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ в каждой грани не точно компланарны: грани изогнуты по линиям B(7)⋯B(9) и B(17)⋯B(19) (анион 1), B(27)⋯B(29) и B(37)⋯B(39) (анион 2) в конформации *конверта* (φ 6,0 и 6,3°; 173,6 и 173,5° соответственно). Максимальные отклонения от среднеквадратичных плоскостей $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ не превышают 0,047 Å. Нижние пентагональные пояса B(2)—B(3)—B(4)—B(5)—B(6) и B(12)—B(13)—B(14)—B(15)—B(16) (анион 1), B(22)—B(23)—B(24)—B(25)—B(26) и B(32)—B(33)—B(34)—B(35)—B(36) (анион 2) также изогнуты по линиям B(2)⋯B(4) и B(12)⋯B(14); B(22)⋯B(24) и B(32)⋯B(34) в конформации *конверта* с одинаковым углом φ 5,2° (анион 1); и углами 174,3 и 174,1° (анион 2). Углы φ между пентагональными поясами в каждом икосаэдрическом фрагменте лигандов *нидо*- $[\text{Cb}]^{2-}$ анионов 1 и 2 равны 1,4 и 1,3; 1,6 и 1,5° соответственно.

Отметим еще тот факт, что в обоих анионах четыре связи Ni—B короче четырех связей Ni—C (см. табл. 3), хотя ковалентный радиус атома B больше, чем атома C. В итоге расстояния от атомов Ni до координирующих атомов карборановых лигандов укладываются в интервал 2,094(3)—2,189(3) Å. Подобное явление уже неоднократно наблюдали для ряда соединений аниона $[\text{NiCb}_2]^-$ с другими катионами, например, с $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ [11], $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4]^+$ (refcode YEDVIM, CBSD [10]), $[\text{H}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^+$ [12], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ [13], где имеет место усиление связей металл—бор за счет связей металл—углерод. Кластерные атомы C в группе —C₂— располагаются на расстояниях 1,556÷1,570 Å (средн. 1,563(3) Å). Межатомные расстояния B—B и B—C лежат в интервалах 1,753(4)—1,805(4) и 1,674(4)—1,746(4) Å (средн. 1,780(4) и 1,715(4) Å соответственно).

Укладка ионов в **1** в проекции структуры на плоскость (001) приведена на рис. 3.

Отметим, что в структуре **1** наблюдаются три типа слабых межмолекулярных взаимодействий [14]. Первый тип — это межионные взаимодействия с участием атомов H(N) гуаниди-

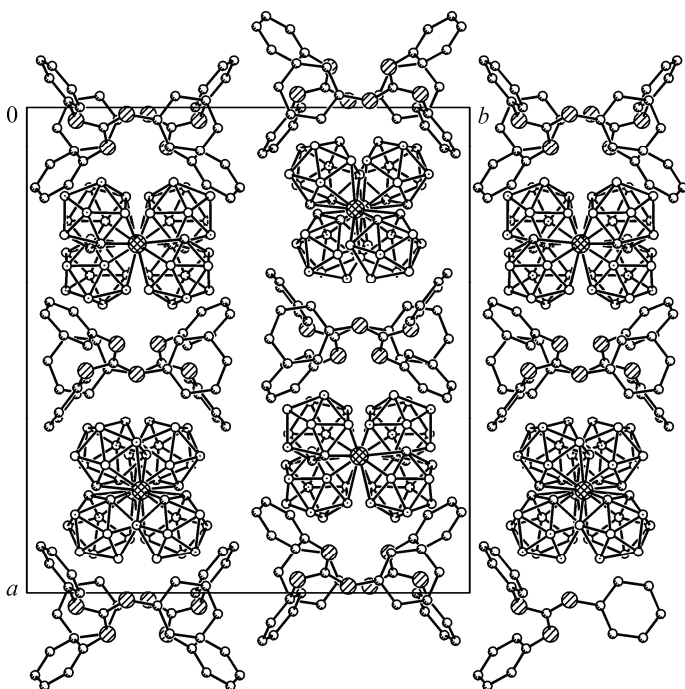


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $[C(NHC_6H_5)_3][Ni(B_9C_2H_{11})_2]$ на плоскость (001)

С(41А) аниона (см. рис. 4, а), участвующему во взаимодействии второго типа.

Второй тип взаимодействий — взаимодействия кластерных атомов $C(Cb^{2-})$ с делокализованными π -системами Ph-колец катионов $C-H \cdots \pi$. В них участвуют два атома $H(C)$ аниона 1 и один $H(C)$ аниона 2, одна π -система катиона 1 и две π -системы катиона 2: $C(39)-H(39) \cdots \pi$ ($C33 \div C38$); $C(41)-H(41) \cdots \pi$ ($C2 \div C7$); $C(46)-H(46) \cdots \pi$ ($C21 \div C26$) (см. рис. 4, б и а). Расстояния $H(C) \cdots \pi$ равны 2,63, 2,82 и 3,01 Å соответственно, углы на атомах $H(C)$ — 157, 171 и 168°. Интересно, что атом $C(39)$ аниона 1 расположен в *транс*-положении относительно $C(41)$ и антиподном по отношению к атому $B(5)$, задействованному во взаимодействии $N-H^{\delta+} \cdots \delta^- H-B$.

Третий тип — это стэкинговое $\pi \cdots \pi$ -взаимодействие "offset"-типа параллельных Ph-колец ($C21 \div C26$) катиона 2, связанных друг с другом центром инверсии, с межплоскостным расстоянием $\sim 3,45$ Å (см. рис. 4, в).

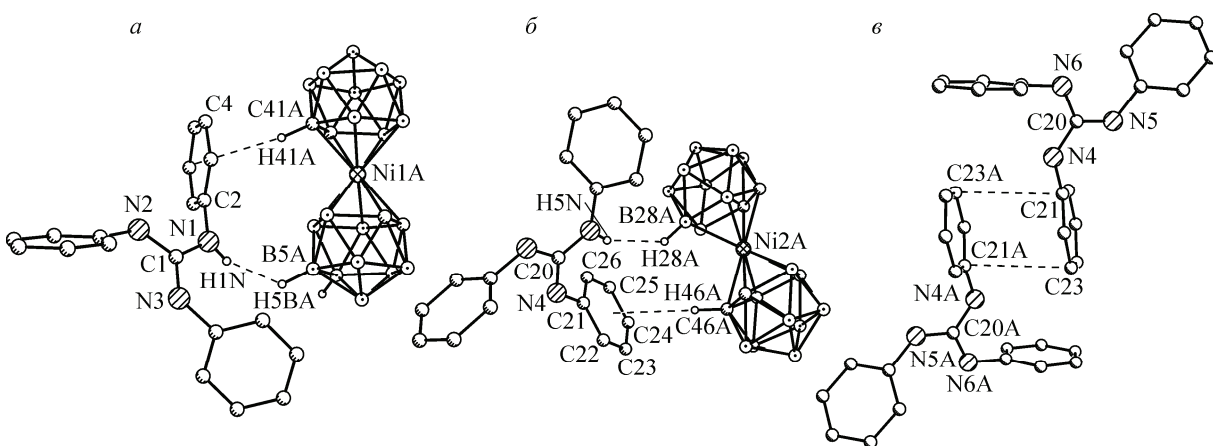


Рис. 4. Примеры систем водородных связей $N-H^{\delta+} \cdots \delta^- H-B$; $C-H(C) \cdots \pi$ катионов Ph_3GH^+ (1) (а) и Ph_3GH^+ (2) (б) в структуре $[C(NHC_6H_5)_3][Ni(B_9C_2H_{11})_2]$. Показаны только атомы H, принимающие участие в образовании связей. Штриховые линии — связи до центров π -систем катионов, участвующих во взаимодействии; стэкинговое $\pi \cdots \pi$ -взаимодействие (в) "offset"-типа параллельных Ph-колец катиона 2, штриховыми линиями показаны кратчайшие расстояния $C(21)-C(23A)$ и $C(23)-C(21A)$ 3,474 Å

Оцененные по данным РСА кратчайшие расстояния Ni...Ni в **1** равны 7,436 (×2) (анионы 1) и 7,443 Å (×2) (анионы 2), между анионами разных сортов 1 и 2 — 10,297 Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено солеобразное комплексное соединение **1** и методом РСА определена его кристаллическая структура. Как и в случае комплекса [Ph₃GH]BPh₄·EtOH [5], в **1** отсутствует дифференциация между одинарными и двойной связями в центральных фрагментах катионов, отражая факт существования нескольких резонансных структур. Характерная особенность структуры — наличие слабых межкатионных взаимодействий с участием атомов H(N) гуанидиния N—H^{δ+}...^{δ-}H—B; C—H(C)...π-взаимодействий между атомами H(C) кластерных анионов и делокализованными π-системами Ph-колец катионов; и стэкинговое π...π-взаимодействие Ph-колец катиона 2 друг с другом.

Авторы выражают благодарность Е.В. Пересыпкиной и А.В. Вировцу за данные РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Contemporary Boron Chemistry*. The proceedings of the International Conference IMEBORON X, Durham, UK, 1999. / Ed. M.G. Davidson, A.K. Hughes, T.B. Marder, K. Wade. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
2. *Boron Chemistry at the Beginning of the 21-st Century*. The proceedings of the International Conference IMEBORON XI, Moscow, RF, 2002. / Ed. Y.N. Bubnov. – Moscow: RF, 2003.
3. Юматов В.Д., Ильинчик Е.А., Волков В.В. // Успехи химии. – 2003. – **72**, № 12. – С. 1141 – 1166.
4. Кинг Р.Б. // Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – № 8. – С. 1353 – 1360.
5. Полянская Т.М., Ильинчик Е.А., Волков В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 512 – 521. Polyanskaya T.M., Il'inchik E.A., Volkov V.V. et al. // J. Struct. Chem. – 2008. – **49**, N 3. – P. 494 – 503.
6. Hawthorne M.F., Yong D.C., Andrewes T.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – **90**, N 4. – P. 879 – 896.
7. Волков О.В. Синтез и исследование свойств аддуктов 7,8-дикарбо-нидо-ундекаборана(11) с производными пиридина и многоядерных комплексов кобальта(III), содержащих дикарболлидные и дикарбоканоцидные лиганды. Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 1997.
8. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
9. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. University of Gottingen, Germany, 1998.
10. Cambridge Structural Database. Version 5.32, 2010. University of Cambridge, UK.
11. Hansen F.V., Hazell R.G., Hyatt C., Stucky G.D. // Acta Chem. Scand. – 1973. – **27**, N 4. – P. 1210 – 1218.
12. 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 – 895.
13. Полянская Т.М., Дроздова М.К., Волков В.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 579 – 584. Polyanskaya T.M., Drozdova M.K., Volkov V.V. // J. Struct. Chem. – 2008. – **49**, N 3. – P. 560 – 565.
14. Steiner T. // Angew. Chem. – 2002. – **41**, N 1. – P. 41 – 76.