

УДК 546.271:548.736:543,422.8

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
(N-CH₃-2,2'-БИПИРИДИНИЙ)(ДОДЕКАГИДРО-ДИКАРБА-нидо-УНДЕКАБОРАТА)**© 2007 **Е.А. Ильинчик, Т.М. Полянская*, В.В. Волков***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 июня 2006 г.*

Осуществлен синтез и определено строение [N-Me-2,2'-Віру]⁺[C₂B₉H₁₂]⁻—(N-CH₃-2,2'-бипиридиний)(додекагидро-дикарба-нидо-ундекабората). Соединение охарактеризовано методами ИК, ЯМР ¹¹B, ¹⁴N и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Кристаллографические данные: C₁₃H₂₃B₉N₂, M = 304,62, моноклинная система, пространственная группа P2₁/c, a = 11,840(4), b = 10,051(3), c = 15,573(6) Å, β = 102,43(3)°, V = 1809,8(10) Å³, Z = 4, d_{выч} = 1,118 г/см³, R = 0,0607.

Ключевые слова: производные карборана, бипиридиний, кристаллическая структура, ИК, ЯМР ¹¹B, ¹⁴N, РФЭС, электронное строение.

ВВЕДЕНИЕ

В солях с ароматическими или кластерными ионами между противоионами возможны специфические взаимодействия различного типа, которые оказывают заметное влияние на физико-химические свойства соединений [1, 2]. В работе [2], например, показано, что организующая роль декагидро-клозо-декаборат(2-) аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ в создании J-агрегатов (молекулярные ансамбли с высокими нелинейно-оптическими и другими свойствами, ключевые в развитии новых направлений современной электроники и оптики) с псевдоизоцианином определяется способностью аниона формировать короткие контакты по типу гидрид-протонного взаимодействия B—H...H—C. Хорошо известно влияние коротких контактов на образование окрашенных в твердом состоянии солей аниона B₁₀H₁₀²⁻ с рядом протонированных гетероциклов (пиридин, дипиридил, хинолин и др.) [3—5]. Исследование кристаллических структур солей аниона B₁₀H₁₀²⁻ с катионами монопротонированного [2,2'-ВіруН]⁺ и дипротонированного [2,2'-ВіруН₂]²⁺ бипиридина [4, 5] свидетельствует, что их окраска ассоциируется с длиной коротких контактов между положительно заряженными атомами водорода катиона и отрицательно заряженными атомами водорода аниона, Н^{δ+}...Н^{δ-}. Сокращение контактов (В)Н...Н(Н) от 2,2 Å в [2,2'-ВіруН]₂[B₁₀H₁₀] до 1,9 Å в [2,2'-ВіруН₂][B₁₀H₁₀] сопровождается углублением окраски от желтой до темно-красной. Анализ распределения зарядов, выполненный по разностным картам электронной плотности (заряд ρ) и потенциала (заряд υ) [5], указывает на перенос электронной плотности от аниона к катиону. При этом в соединении [2,2'-ВіруН₂][B₁₀H₁₀] величина заряда, перенесенного на катион [2,2'-ВіруН₂]²⁺ (ρ = 0,13, υ = 0,38 e), оказывается меньше, чем величина заряда, перенесенного на два катиона [2,2'-ВіруН]⁺ (ρ = 0,36, υ = 0,59 e) в соединении [2,2'-ВіруН]₂[B₁₀H₁₀].

Не исключено, что аналогичные свойства могут проявлять и другие боргидридные анионы и их производные. В данной работе в качестве объекта исследования был выбран анион додека-

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

гидро-дикарба-нидо-ундекаборат(1–) $C_2B_9H_{12}^-$, сокращенно DbH^- , который образует окрашенную в твердом состоянии соль с катионом N-метил-2,2'-бипиридиния(1+) $[N-Me-2,2'-Bipy]^+$ состава $[N-Me-2,2'-Bipy][C_2B_9H_{12}]$, далее $[BipyMe][DbH]$. Ранее нами было установлено, что эта соль является слабым люминофором с $\lambda = 540$ нм и квантовым выходом $\sim 10^{-4}$ относительно ZnS [6]. Особенность строения кластерного аниона — наличие открытой поверхности, атомы бора в которой являются предпочтительными центрами реакции с электрофильными реагентами. Эта особенность широко используется в синтезе производных с σ -связями $B-X$, где $X = NaI, R, Ag$ и др. [7]. Низкая симметрия и, соответственно, более неоднородное распределение электронной плотности в остове аниона $C_2B_9H_{12}^-$ по сравнению с $B_{10}H_{10}^{2-}$ позволяют надеяться, что характер межионного взаимодействия в солях этого аниона может быть более стереоспецифичным.

Цель данной работы — синтез, исследование кристаллической структуры и электронного строения соединения $[BipyMe][DbH]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения $[BipyMe][DbH]$ выполнен по общей методике, предложенной в работе [3], обменной реакцией $Cs[C_2B_9H_{12}]$ с $[BipyMe]I$ в горячей воде (50–60 °С). После двукратной перекристаллизации из этанола получили мелкие бледно-желтые кристаллы с выходом 89 %. Найдено, %: С 51,41; Н 7,76; N 8,76. Для $B_9C_{13}H_{23}N_2$ вычислено, %: С 51,25; Н 7,61; N 9,20.

Синтез соединения $[N,N'-Me_2-2,2'-Bipy][DbH]_2$ выполнен аналогично, обменной реакцией $Cs[C_2B_9H_{12}]$ с $[N,N'-Me_2-2,2'-Bipy]I_2$ в горячей воде. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из этанола. После перекристаллизации получили вещество в виде бесцветных чешуйчатых поликристаллов. Выход составил 87 %. Найдено, %: С 42,21; Н 8,90; N 6,30. Для $B_{18}C_{16}H_{38}N_2$ вычислено, %: С 42,41; Н 8,45; N 6,18.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединения $[BipyMe][DbH]$ осуществляли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (λMoK_{α} , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью при 293 К). Пересчет I_{hkl} в F_{hkl} выполнен с учетом факторов Лорентца и поляризации. Поглощение не учитывали. За время эксперимента падения интенсивностей двух контрольных рефлексов, снимавшихся через каждые 98 рефлексов, не наблюдали, и поправку на дрейф не вводили. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR-97 [8]. Уточнение координат и тепловых параметров неводородных атомов, а также коэффициента изотропной экстинкции проведено с помощью комплекса программ SHELXL-97 [9] сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Координаты всех атомов водорода (кроме *эндо*-H(8B), найденного из разностного фурье-синтеза) рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении без наложения ограничений. Для метильной группы наблюдается ротационная разупорядоченность, факторы занятости двух ориентаций составляют 0,3 и 0,7 соответственно. Детали съемки и кристаллографические характеристики, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры неводородных базисных атомов приведены в табл. 2, длины связей — в табл. 3, валентные углы — в табл. 4.

Спектры ЯМР ^{11}B и ^{14}N записаны на приборе Bruker MSL-400 на частотах 128,33 и 28,9 МГц соответственно. Растворитель — $MeOH$. Внешние стандарты — H_3BO_3 и NO_3^- .

ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20. Образцы — таблетки с KBr .

Отнесение сигналов ^{11}B дикарболлид-аниона соединения $[BipyMe][DbH]$ выполнено согласно данным работы [10].

ЯМР ^{11}B : δ , м.д. (J_{BH} , Гц){позиции атомов в полиэдре, рис. 1}: $-30,8(134)\{B(9,7)\}$; $-36,7(\approx 110)\{B(3,4)\}$; $-37,5(\approx 98)\{B(6)\}$; $-42,0(150)\{B(2,5)\}$; $-53,1(128, \approx 50)\{B(8)\}$; $-58,4(138)\{B(1)\}$. Из-за наложения сигналов B(3,4) и B(6) константы J_{BH} для ядер B(3,4) и B(6) точно определить невозможно.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры [N-Me-2,2'-Bipy][C₂B₉H₁₂]

Эмпирическая формула	C ₁₃ H ₂₃ B ₉ N ₂
Молекулярный вес	304,62
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая сингония	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	<i>a</i> = 11,840(4), <i>b</i> = 10,051(3), <i>c</i> = 15,573(6), β = 102,43(3)
Объем, Å ³	1809,8(10)
<i>Z</i> ; плотность (расчет.), г/см ³	4; 1,118
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,058
<i>F</i> (000)	640
Диапазон θ для собранных данных, град.	1,76—25,04
Диапазон индексов собранных данных	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число измерен. / независ. рефлексов	3366 / 3203 [<i>R</i> (int) = 0,0175]
Метод уточнения	Полноматричный на основе <i>F</i> ²
Соотношение числа рефлексов / числа параметров	3203 / 323
Добротность уточнения по <i>F</i> ²	1,069
Заключительный <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0607, <i>wR</i> 2 = 0,1472
<i>R</i> -фактор (по всему массиву)	<i>R</i> 1 = 0,1310, <i>wR</i> 2 = 0,1480
Коэффициент экстинкции	0,0014(8)
Остаточные пики на разностном синтезе, e Å ⁻³	0,203 и -0,152

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов (×10⁴) и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экр}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$ (×10³, Å²) атомов в структуре [N-Me-2,2'-Bipy][C₂B₉H₁₂]

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экр}	АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экр}
N(1)	1962(2)	9163(2)	120(1)	62(1)	B(1)	-2182(3)	9820(3)	4117(2)	54(1)
C(1)	2232(4)	9073(4)	-667(2)	86(1)	B(2)	-3408(3)	8924(3)	4212(2)	57(1)
C(2)	3264(5)	8610(4)	-792(3)	100(1)	B(3)	-3341(3)	9566(3)	3179(2)	59(1)
C(3)	4061(4)	8171(4)	-87(3)	100(1)	B(4)	-1838(3)	-9395(3)	3075(2)	58(1)
C(4)	3819(3)	8255(3)	748(2)	77(1)	B(5)	-1081(3)	8676(3)	4046(2)	56(1)
C(5)	2766(2)	8771(2)	814(2)	49(1)	B(6)	-2043(3)	8335(3)	4725(2)	57(1)
N(2)	1468(2)	8749(2)	1876(1)	48(1)	B(7)	-3861(3)	7930(3)	3247(2)	59(1)
C(6)	1273(3)	8998(3)	2685(2)	63(1)	B(8)	-2933(3)	8339(4)	2481(2)	65(1)
C(7)	2107(3)	9482(3)	3345(2)	71(1)	B(9)	-1548(3)	7677(4)	3081(2)	59(1)
C(8)	3176(3)	9732(3)	3192(2)	69(1)	C(11)	-3032(2)	7302(3)	4089(2)	55(1)
C(9)	3377(2)	9497(3)	2372(2)	57(1)	C(12)	2522(2)	8996(2)	1700(2)	44(1)
C(10)	-1754(2)	7168(3)	4005(2)	54(1)	C(13)	498(3)	8162(5)	1215(3)	71(1)

ЯМР ¹⁴N: δ, м.д. (ширина сигнала на полувысоте, Гц): -61,0(877), -176,3(54). Отношение интегральных интенсивностей 1:1. По ширине и положению сигналы однозначно относятся к атомам азота пиридинового (*sp*²) и пиридиниевого (*sp*³) типов соответственно [11].

При разделении колебательных полос в ИК спектрах основывались на результатах работ [12 — 15].

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния в структуре [N-Me-2,2'-Виру][C₂B₉H₁₂], Å

Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина
N(1)—C(1)	1,334(4)	C(9)—C(12)	1,385(3)	B(4)—B(5)	1,739(5)
N(1)—C(5)	1,338(3)	B(1)—B(2)	1,741(4)	B(4)—B(9)	1,761(5)
C(1)—C(2)	1,360(5)	B(1)—B(6)	1,756(5)	B(4)—B(8)	1,775(5)
C(2)—C(3)	1,358(6)	B(1)—B(5)	1,759(5)	B(5)—C(10)	1,707(4)
C(3)—C(4)	1,393(5)	B(1)—B(3)	1,795(4)	B(5)—B(6)	1,747(4)
C(4)—C(5)	1,375(4)	B(1)—B(4)	1,807(4)	B(5)—B(9)	1,793(5)
C(5)—C(12)	1,487(3)	B(2)—C(11)	1,711(4)	B(6)—C(10)	1,707(4)
N(2)—C(6)	1,353(3)	B(2)—B(6)	1,745(5)	B(6)—C(11)	1,712(4)
N(2)—C(12)	1,357(3)	B(2)—B(3)	1,751(5)	B(7)—C(11)	1,590(4)
N(2)—C(13)	1,489(4)	B(2)—B(7)	1,788(5)	B(7)—B(8)	1,834(5)
C(6)—C(7)	1,354(4)	B(3)—B(7)	1,767(5)	B(8)—B(9)	1,829(5)
C(7)—C(8)	1,361(4)	B(3)—B(8)	1,778(5)	B(9)—C(10)	1,594(4)
C(8)—C(9)	1,369(4)	B(3)—B(4)	1,830(5)	C(10)—C(11)	1,553(4)

Т а б л и ц а 4

Основные валентные углы ω в структуре [N-Me-2,2'-Виру][C₂B₉H₁₂], град.

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(1)—N(1)—C(5)	116,9(3)	B(5)—B(1)—B(4)	58,4(2)	B(4)—B(5)—B(9)	59,8(2)
N(1)—C(1)—C(2)	123,7(4)	B(3)—B(1)—B(4)	61,1(2)	C(10)—B(6)—C(11)	54,0(2)
C(3)—C(2)—C(1)	119,0(4)	C(11)—B(2)—B(6)	59,4(2)	C(11)—B(6)—B(2)	59,3(2)
C(2)—C(3)—C(4)	119,2(4)	B(1)—B(2)—B(6)	60,5(2)	C(10)—B(6)—B(5)	59,2(2)
C(5)—C(4)—C(3)	117,7(4)	B(1)—B(2)—B(3)	61,9(2)	B(2)—B(6)—B(1)	59,6(2)
N(1)—C(5)—C(4)	123,4(3)	C(11)—B(2)—B(7)	54,0(2)	B(5)—B(6)—B(1)	60,3(2)
N(1)—C(5)—C(12)	117,3(2)	B(3)—B(2)—B(7)	59,9(2)	C(11)—B(7)—B(2)	60,5(2)
C(4)—C(5)—C(12)	119,2(3)	B(2)—B(3)—B(7)	61,1(2)	B(3)—B(7)—B(2)	59,0(2)
C(6)—N(2)—C(12)	120,2(2)	B(7)—B(3)—B(8)	62,3(2)	B(3)—B(7)—B(8)	59,1(2)
C(6)—N(2)—C(13)	117,2(3)	B(2)—B(3)—B(1)	58,8(2)	B(4)—B(8)—B(3)	62,0(2)
C(12)—N(2)—C(13)	122,6(2)	B(8)—B(3)—B(4)	58,9(2)	B(4)—B(8)—B(9)	58,5(2)
N(2)—C(6)—C(7)	122,1(3)	B(1)—B(3)—B(4)	59,8(2)	B(3)—B(8)—B(7)	58,6(2)
C(6)—C(7)—C(8)	119,2(3)	B(5)—B(4)—B(9)	61,6(2)	C(10)—B(9)—B(5)	60,2(2)
C(7)—C(8)—C(9)	119,1(3)	B(9)—B(4)—B(8)	62,3(2)	B(4)—B(9)—B(5)	58,6(2)
C(8)—C(9)—C(12)	121,4(3)	B(5)—B(4)—B(1)	59,5(2)	B(4)—B(9)—B(8)	59,2(2)
N(2)—C(12)—C(9)	118,0(2)	B(8)—B(4)—B(3)	59,1(2)	B(9)—C(10)—B(5)	65,7(2)
N(2)—C(12)—C(5)	122,1(2)	B(1)—B(4)—B(3)	59,2(2)	C(11)—C(10)—B(6)	63,1(2)
C(9)—C(12)—C(5)	119,9(2)	C(10)—B(5)—B(6)	59,2(2)	B(5)—C(10)—B(6)	61,6(2)
B(2)—B(1)—B(6)	59,9(2)	B(4)—B(5)—B(1)	62,2(2)	B(7)—C(11)—B(2)	65,5(2)
B(6)—B(1)—B(5)	59,6(2)	B(6)—B(5)—B(1)	60,1(2)	C(10)—C(11)—B(6)	62,8(2)
B(2)—B(1)—B(3)	59,3(2)	C(10)—B(5)—B(9)	54,1(2)	B(2)—C(11)—B(6)	61,3(2)

Соединение [ВируMe][DbH]. Полосы аниона ν , см⁻¹: (ν (BH): 2588 пл, 2578 с, 2549 о.с, 2526 о.с, 2515 пл, 2504 о.с, 2493 о.с, 2483 пл; $\langle 2524 \rangle \{100\}$), 979 сл, 922 о.сл, 910 сл, 902 пл, 842 о.сл.ш, 808 пл, 505 сл. Полосы катиона ν , см⁻¹: (3152 сл, 3095 ср, 3072 сл, 3063 пл, 3032 сл, 3022 пл, 2979 сл, 2935 о.сл.ш ν (CH)), 1623 ср, 1582 ср, 1572 пл, 1520 ср, 1488 сл, 1452 ср, 1433 ср, 1416 сл, 1327 о.сл, 1296 ср, 1278 ср/сл, 1257*:1248 сл, 1182*с/ср, 1160:1153 ср/сл,

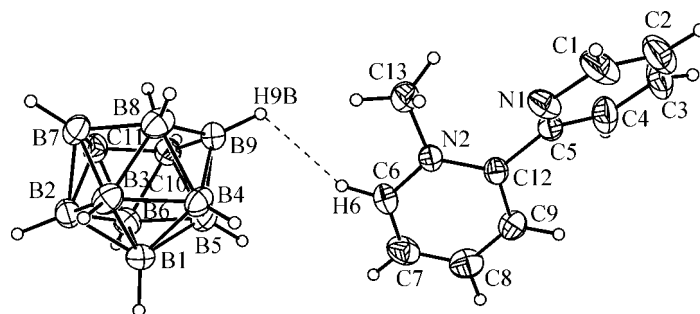


Рис. 1. Строение ионной пары $[\text{ViryMe}]^+[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$.

В катионе представлена только одна ориентация метильной группы. Штриховой линией показан укороченный контакт $[\text{Db}]\text{B}(9)\text{H}\cdots\text{HC}(6)[\text{Viry}]$ 2,28 Å

1130 о.сл, 1102 сл, 1082* о.сл, 1050 пл, 1040* ср, 1000 ср/сл, 883* сл, 801 сл, 777 с, 751 ср, 732 сл, 708*о.сл, 653 сл, 627 сл, 546 сл, 448:437 сл, 408 сл.

Соединение $[\text{ViryMe}_2][\text{DbH}]_2$. Полосы аниона ν , см^{-1} : ($\nu(\text{BH})$): 2567 пл, 2532 о.с, 2520 пл, 2500 пл, 2488 пл; $\langle 2523 \rangle \{120\}$, 980 сл, 922 о.сл, 831 о.сл, 762 сл, 705 о.сл, 644 о.сл, 600:612 о.сл.ш, 558 о.сл. Полосы катиона ν , см^{-1} : (3142 сл, 3093 ср, 3075 ср/сл, 3055 пл, 2988 сл, 2940 сл.ш, 2860 сл $\nu(\text{CH})$), 1638 ср, 1587 сл, 1505 ср, 1489 с, 1467 ср/сл, 1458 пл, 1420 о.сл, 1395 сл, 1377 сл, 1359 сл, 1318 о.сл, 1269 сл, 1222 о.сл, 1170* с/ср, 1100 сл, 1063 сл, 1037* ср, 957 сл, 880* сл, 808* сл, 777 сл, 680 с/ср, 650 сл, 545 сл.ш, 447 сл.

Обозначения полос: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, пл — плечо, ш — широкая, о — очень, * — наложение полос катиона и аниона. В угловых скобках приведено значение центра тяжести полосы $\nu(\text{BH})$, определенное по середине отрезка, проведенного на полувысоте спектрального контура в максимуме. Наличие тонкой структуры контура учитывали путем определения средневзвешенного значения для огибающей основной полосы и ее компонентов. Так, для соединения $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$ положение центра тяжести огибающей полосы $\nu(\text{BH})$, без учета высокочастотных компонентов при 2549 и 2578 см^{-1} , составляет 2520 см^{-1} . Учет компонентов повышает это значение до 2524 см^{-1} . В фигурных скобках приводится длина отрезка на полувысоте (без учета тонкой структуры), соответствующая ширине спектрального контура.

Рентгеноэлектронные спектры получены на приборе VG ESCALAB. Возбуждающее излучение — линия $\text{AlK}\alpha$, остаточное давление в камере — 10^{-8} мбар. Калибровка спектрометра — $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0), $\text{Ag}3d_{5/2}$ (368,2) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Стандарт — $\text{C}1s$ -линия углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, — 285,0 эВ. Тонкоизмельченное вещество втирали в двустороннюю липкую ленту. Точность определения энергий связи $\pm 0,1$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура $[\text{N-Me-2,2'-Viry}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$. Окончательный состав кристаллов соединения был установлен методом РСА: на один анион $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ приходится один замещенный бипиридиниевый катион $[\text{ViryMe}]^+$. Ионная пара показана на рис. 1. Все атомы структуры занимают общие позиции. На независимую часть структуры в пространственной группе $P2_1/c$ приходится одна формульная единица. Геометрия катиона и аниона обычная. Атомы азота в катионе бипиридиния занимают *цис*-позиции, соответствующий торсионный угол $\text{N}(1)\text{C}(5)\text{C}(12)\text{N}(2)$ равен $42,8^\circ$. Катион неплоский, угол разворота пиридиновых колец составляет $42,0^\circ$. Пиридиновые кольца фактически плоские: среднеквадратичные отклонения плоскостей, образованных атомами колец 1 и 2, содержащих атомы $\text{N}(1)$ и $\text{N}(2)$ соответственно, составляют 0,009 и 0,003 Å. Атом углерода $\text{C}(13)$ метильной группы отстоит от среднеквадратичной плоскости 2 на 0,064 Å. Он заметно отклонен в сторону соседнего кольца 1.

Заметим, что катион 2,2'-бипиридиния обладает значительной конформационной гибкостью. Так, например, *цис*-конформация единственного кристаллографически независимого мо-

нопротонированного катиона $[2,2'\text{-ВіруН}]^+$ в структуре соли с анионом тетрафенилбората $[\text{ВPh}_4]^-$ при 253 К характеризуется углом разворота Ру-колец, равным всего $5,2^\circ$ [16]. Структура упоминавшейся выше соли $[2,2'\text{-ВіруН}]_2\text{В}_{10}\text{Н}_{10}$ имеет два кристаллографически независимых катиона $[\text{цис-}2,2'\text{-ВіруН}]^+$, в которых угол разворота пиридиновых колец составляет $1,3$ и $16,4^\circ$. В структуре соли $[2,2'\text{-ВіруН}_2]\text{В}_{10}\text{Н}_{10}$ с дважды протонированным катионом $[2,2'\text{-ВіруН}_2]^{2+}$ всего один кристаллографически независимый катион с *транс*-расположением атомов азота и углом разворота Ру-колец, равным $44,4^\circ$ [4]. В структуре соли $[\text{ВіруМе}][\text{ВPh}_4]$ с таким же катионом, что и в исследуемом соединении, два кристаллографически независимых катиона имеют *цис*-конформацию с фактически одинаковым углом разворота Ру-колец, равным при 190 К $53,0$ и $53,1^\circ$ соответственно [17], что заметно превосходит значение, полученное нами для соединения $[\text{ВіруМе}][\text{DbН}]$.

Длины связей $\text{N}(1)\text{—C}$ (среднее $1,336(4)$ Å) в кольце 1 ~ на $0,02$ Å короче аналогичных длин связей $\text{N}(2)\text{—C}$ (среднее $1,355(3)$ Å) в кольце 2, содержащем метильную группу. Длина связи $\text{N}(2)\text{—C}_{\text{Ме}}$ составляет $1,488(4)$ Å. Длины связей C—C в кольцах 1 и 2 варьируют в пределах $1,353(4)\text{—}1,393(5)$ Å (среднее $1,369(4)$ Å). Длины связей C—H укладываются в интервал от $0,90(4)$ до $1,01(3)$ Å со средним значением $0,96(3)$ Å. Эндоциклический угол CNC на непротонированном атоме азота $\text{N}(sp^2)$ ($116,9^\circ$) намного меньше, чем на атоме азота $\text{N}(sp^3)$, содержащем Ме-группу ($120,2^\circ$).

Анион $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ имеет геометрию икосаэдра с одной отсутствующей вершиной. Ее особенность — наличие в вершине $\text{B}(8)$ группы ВН_2 с *экзо*-, $\text{H}(8\text{В})_{\text{экзо}}$ и *эндо*-, $\text{H}(8\text{В})_{\text{эндо}}$ атомами водорода. Последний направлен в сторону пустой двенадцатой вершины. Угол $\text{H}(8\text{В})_{\text{экзо}}\text{—B}(8)\text{—H}(8\text{В})_{\text{эндо}}$ близок к тетраэдрическому и равен 112° .

Расстояния В—В и В—C с участием внутренних атомов бора кластера лежат в интервалах $1,739(5)\text{—}1,830(5)$ и $1,706(4)\text{—}1,712(4)$ Å со средними значениями $1,771(5)$ и $1,709(4)$ Å соответственно. Расстояния В—В и В—C для атомов, расположенных в "открытой" грани кластера, лежат в интервалах $1,829(5)\text{—}1,833(5)$ и $1,590(4)\text{—}1,595(4)$ Å со средними значениями $1,831(5)$ и $1,593(4)$ Å соответственно. Как видим, в этой грани происходит перераспределение длин связей, в результате которого связи C—C ($1,553(3)$ Å) и В—C становятся заметно короче, а связи В—В несколько длиннее соответствующих расстояний в икосаэдрических *клиззо*-карборанах. Длины связей $\text{В—Н}_{\text{экзо}}$ лежат в интервале $1,07(2)\text{—}1,14(3)$ Å со средним значением $1,10(2)$ Å. Длина связи $\text{B}(8)\text{—Н}_{\text{эндо}}$ равна $1,13(3)$ Å. Длины связей C—H в кластере фактически одинаковы и равны $0,97(3)$ Å.

Отметим, что пять атомов открытой грани $\{\text{C}_2\text{B}_3\}$ кластера не точно компланарны. Грань $\text{B}(7)\text{—B}(8)\text{—B}(9)\text{—C}(10)\text{—C}(11)$ изогнута по линии $\text{B}(7)\dots\text{B}(9)$ и имеет конформацию конверта с двугранным углом $4,7^\circ$. В результате атомы $\text{B}(8)$, $\text{C}(10)$ и $\text{C}(11)$ располагаются ближе к нижнему пентагональному поясу. Хотя в нижнем поясе $\text{B}(2)\text{—B}(3)\text{—B}(4)\text{—B}(5)\text{—B}(6)$ компланарность выдерживается лучше, он также изогнут по линии $\text{B}(2)\dots\text{B}(5)$, конформация *конверта* для него характеризуется меньшим значением угла $3,1^\circ$. Тем не менее, верхний и нижний пентагональные пояса почти параллельны, угол между среднеквадратичными плоскостями равен всего $0,4^\circ$.

Проекция кристаллической структуры на плоскость (100) приведена на рис. 2. В структуре наблюдаются межионные взаимодействия, характеризуемые укороченными контактами: $[\text{Db}]\text{B}(9)\text{H}\dots\text{HC}(6)[\text{Віру}]$ $2,28$ (см. рис. 1), $[\text{Db}]\text{B}(1)\text{H}\dots\text{HC}(\text{Ме})$ $2,22$ и $[\text{Db}]\text{C}(10)\text{H}\dots\text{N}(1)$, $2,56$ Å (см. рис. 2). С помощью этих взаимодействий каждый анион связан с тремя катионами, а каждый катион — с тремя анионами, образуя супрамолекулярную структуру.

Спектр ЯМР $^{11}\text{В}$ соединения $[\text{ВіруМе}][\text{DbН}]$ приведен на рис. 3. Он практически совпадает со спектром $\text{Cs}[\text{DbН}]$, приведенным в работе [10], отражая отсутствие каких-либо взаимодействий между анионом и катионом в растворе. Из рисунка можно заметить также, что сигнал $\text{B}(8)$ по сути является дублетом дублетов. Это обусловлено тем, что в растворе дикарболлид-

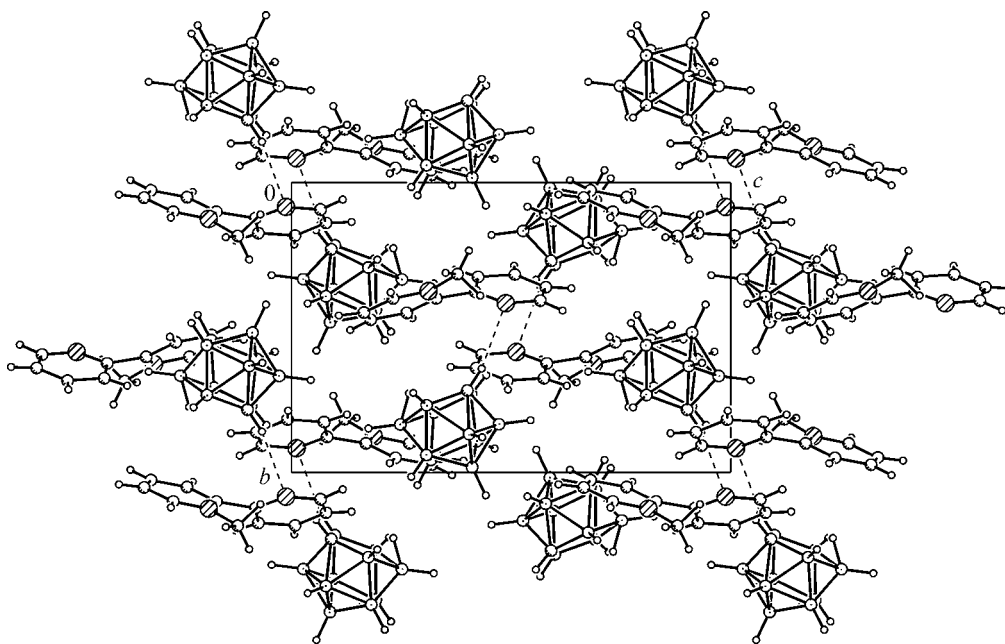


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры [ViruMe][C₂B₉H₁₂] на плоскость (100). Штриховой линией показан укороченный контакт [Db]C(10)H...N, 2,56 Å

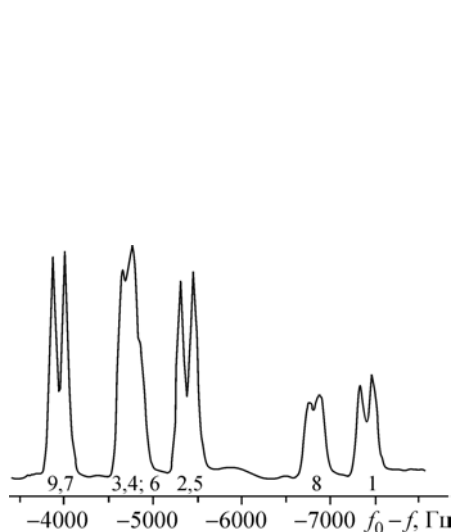


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹¹B соединения [ViruMe][C₂B₉H₁₂]

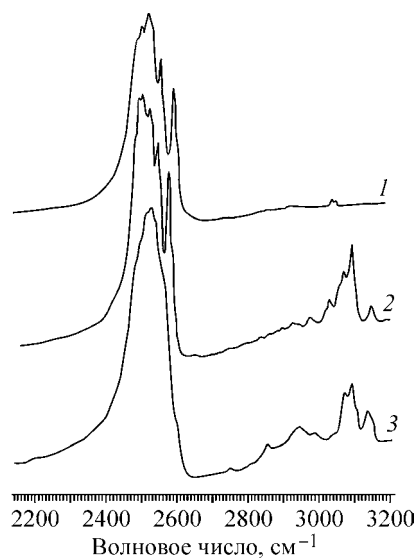


Рис. 4. Область валентных колебаний ν(BH) и ν(CH) соединений: 1 — Cs[C₂B₉H₁₂], 2 — [ViruMe][C₂B₉H₁₂], 3 — [ViruMe₂][C₂B₉H₁₂]₂

анион принимает характерную для него конфигурацию, в которой атом водорода H(8B)_{эндо} осциллирует между позициями B(7), B(8) и B(8), B(9) [10].

ИК спектры соединений [ViruMe][DbH] и [ViruMe₂][DbH]₂ приведены на рис. 4, кривые 2 и 3, в сопоставлении со спектром Cs[C₂B₉H₁₂] [15], кривая 1. Наблюдается явное сходство в форме и положении полосы валентных колебаний ν(BH) соединений Cs[C₂B₉H₁₂] и [ViruMe][DbH]. В обоих случаях полоса ν(BH) имеет тонкую структуру с пятью четко выраженными компонентами, из которых четыре образуют общий контур с "центром тяжести", локализованным при ~2520 см⁻¹. Пятый компонент несколько отделен от общего контура и расположен при 2578 см⁻¹ в [ViruMe][DbH] и 2591 см⁻¹ в Cs[C₂B₉H₁₂]. В целом, переход от

Энергия связи внутренних электронов, эВ. $E(C1s) = 285,0$ эВ

Соединение	$B1s(\Delta_{1/2})^{1)}$	$N1s(\Delta_{1/2})$	$\nu(BH)^2$, cm^{-1}	Ссылка
$Cs[C_2B_9H_{12}]$	188,3(2,4)		2519{95}	[15]
$[Fe(C_5H_5)_2][C_2B_9H_{12}]$	188,5(2,0)		2520{140}	[15]
$\{Mo_3S_7[(C_2H_5)_2NCS_2]_3\}[C_2B_9H_{12}]$	188,0		2522{85}	[20]
$[N-Me-2,2'-Bipy][C_2B_9H_{12}]$	188,0(1,9)	399,2($\approx 1,7$)	2524{100}	Наст. работа
		401,9($\approx 1,7$)		
$[N,N'-Me_2-2,2'-Bipy][C_2B_9H_{12}]_2$	188,5(2,0)	401,9(1,7)	2523{120}	Наст. работа
2,2'-Bipy-HI		399,2		[21]
		401,4		
2,2'-Bipy		399,0		[22]
Py		399,0		[23]
$[PyH][ReCl_6]$		401,9 ³⁾		[24]

¹⁾ $\Delta_{1/2}$ — ширина спектрального контура на полувысоте, эВ.

²⁾ Положение центра тяжести и ширина спектрального контура на полувысоте в максимуме.

³⁾ Пересчитано к величине $E(C1s)$ графита 284,3 эВ [25].

$Cs[C_2B_9H_{12}]$ к $[BipyMe][DbH]$ вызывает сдвиг полосы $\nu(BH)$ на 5 см^{-1} в область более высоких значений волнового числа, что можно интерпретировать как указание на перенос электронной плотности от аниона к катиону [15]. Однако сопоставление со спектром соединения $[BipyMe_2][DbH]_2$, приведенным на рис. 4, кривая 3, с центром тяжести полосы $\nu(BH)$ при 2523 см^{-1} , ставит под сомнение данное предположение, поскольку отсутствие окраски у этого соединения, скорее всего, означает и отсутствие переноса заряда. В табл. 5 сравниваются частоты $\nu(BH)$ аниона DbH^- в солях с пятью различными катионами. Из таблицы видно, что близкие параметры полосы $\nu(BH)$ наблюдаются и у комплекса $\{Mo_3S_7[(C_2H_5)_2NCS_2]_3\}[DbH]$ с укороченными контактами $\{Mo_3\}S...N[DbH]$ [20]. Однако, если в комплексе $\{Mo_3S_7[(C_2H_5)_2NCS_2]_3\}[DbH]$ образование коротких контактов вызывает появление широкого низкочастотного плеча при 2450 см^{-1} у полосы $\nu(BH)$, то в спектре $[BipyMe][DbH]$ аналогичных особенностей нет.

К сожалению, наиболее чувствительные к изменениям в электронном и геометрическом строении аниона $C_2B_9H_{12}^-$ полосы $\nu(CH)$ (см. рис. 4, кривая 1) и $\delta(CH)$ [18] попадают в область колебаний катиона и по этой причине выпадают из рассмотрения.

ИК спектр катиона в соединении $[BipyMe][DbH]$ имеет явное сходство со спектрами свободного бипиридина [13], $[N-MePy]I$ [12] и $Bipy\cdot HCl$ [14]. Он не содержит особенностей, которые можно было бы приписать образованию водородных связей между противоионами в $[BipyMe][DbH]$ [19]. Таким образом, наличие коротких контактов $(Db)BH...HC(Bipy)$ и $(Db)CH...N(Bipy)$ в ИК спектре соединения $[BipyMe][DbH]$ явно не проявляется.

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Энергии связи внутренних электронов исследуемого соединения представлены в табл. 5. Наблюдаемое понижение $E(B1s)$ в соединении $[BipyMe][DbH]$ по сравнению с солями дикарболлид-аниона, содержащими катионы Cs^+ и $FeCr^+$, может быть обусловлено следующими причинами:

- 1) увеличением электронной плотности на дикарболлид-анионе за счет ее переноса с катиона;
- 2) увеличением энергии релаксации за счет формирования коротких контактов между катионом и анионом;
- 3) изменением потенциала Маделунга.

Проанализируем пункт 1). Схема формирования коротких контактов в [BipyMe][DbH] имеет интересную особенность, связанную, по-видимому, с распределением электронной плотности в изолированном анионе C₂B₉H₁₂⁻. По данным расчета PRDDO (Partial Retention of Diatomic Differential Overlap, неэмпирический метод, который использует слэтеровский базисный набор и сопоставим по воспроизводимости разности энергий, зарядового распределения, дипольных моментов и собственных значений со стандартными расчетами ССП *ab initio*), атомы водорода в анионе характеризуются следующим распределением заряда: H(7,9) -0,14; H(1,3,4) -0,12; H(2,5,6) -0,11; H(8) -0,03; H(10,11) 0,00 [26]. Как следует из работы [5], перенос заряда в случае [2,2'-BipyH₂][B₁₀H₁₀] происходит в естественном, если так можно выразиться, направлении анион—катион и составляет ~0,4 *e*. Очевидно, что следствием такого переноса заряда должно быть увеличение величины $E(B1s)$.

Во-вторых, положительный единичный заряд катиона в значительной степени делокализован по всем атомам бипиридиния [5], что соответствует большому ионному радиусу катиона в модели потенциала [27]. В то же время атом азота, несущий неподеленную пару электронов, и, соответственно, небольшой отрицательный заряд [5], располагается в непосредственной близости от аниона. Наличие двух типов атомов азота в бипиридиний-катионе соединения [BipyMe][DbH] отражает два максимума спектра электронов N1s (рис. 5). Четвертичному (sp^3) атому азота N(2) соответствует высокоэнергетический максимум и зарядовое состояние N(δ^+), а третичному (sp^2) атому азота N(1) — низкоэнергетический максимум и зарядовое состояние N(δ^-). Наличие в катионе двух противоположно заряженных атомов азота, очевидно, благоприятствует *cis*-конформации монокатиона бипиридиния. Представленные в табл. 5 данные показывают, что величина $E(N1s)$, отнесенная к атому азота с неподеленной электронной парой, практически не изменяется в ряду соединений: [BipyMe][DbH], 2,2'-Bipy·H⁺, 2,2'-Bipy и Py. В свою очередь, $E(N1s)$ протонированного атома азота в монокатионах пиридиния, например, в [PyH⁺][ReCl₆⁻] и бипиридиния в [BipyMe][DbH], характеризуется одним и тем же значением. Отсюда следует, что протонирование одного из атомов азота бипиридина незначительно влияет на энергетическое состояние второго. В принципе, этого и следовало ожидать, если рассматривать бипиридин как *ortho*-замещенный пиридин [12, 14]. Кроме того, поскольку наиболее вероятным каналом переноса заряда от катиона к аниону в [BipyMe][DbH] является короткий контакт (Db)CH...N(Bipy), то осуществление сколько-нибудь значительного переноса заряда должно вызывать более заметное повышение $E(N1s)$ данного атома азота, чем это наблюдается.

Действительно, согласно данным [28], изменение энергии связи в зависимости от величины заряда, вычисленного в приближении CNDO/2, описывается уравнениями: $\Delta E(B1s) \approx 9,2q$ и $\Delta E(N1s) \approx 10,2q$. Предположим, что понижение $E(B1s)$ в соединении [BipyMe][DbH] относительно других солей дикарболлид-аниона на 0,4 эВ полностью обусловлено переносом заряда от катиона на анион. Без учета заряда, поглощенного атомами водорода и углерода, для этого потребуется не менее $(0,4/9,2) \cdot 9 \sim 0,4 e$ (здесь 9 — число атомов бора). В свою очередь, потеря 0,4 единиц заряда атомом азота должна привести к увеличению энергии связи его электронов на $0,4 \cdot 10,2 \approx 4$ эВ, что не соответствует действительности. Так как перенос заряда затрагивает все атомы пиридинового кольца бипиридиний-катиона, участвующего во взаимодействии, то для оценки ожидаемого повышения $E(N1s)$ можно воспользоваться иным коэффициентом корреляции, чем приведенный выше. Поскольку переход от пиридина к пиридиний-катиону сопровождается увеличением $E(N1s)$ на 2,9 эВ и соответствует формальному переносу от пиридинового цикла единичного заряда, то коэффициент корреляции составит 2,9. Отсюда, ожидаемое повышение $E(N1s)$ атома азота катиона бипиридиния, участвующего во взаимодействии (Db)CH...N(Bipy) с переносом 0,4 *e* заряда, составит $2,9 \cdot 0,4 = 1,16$ эВ, что также расходится с экспериментом.

Таким образом, данные РФЭС в сочетании с выводами

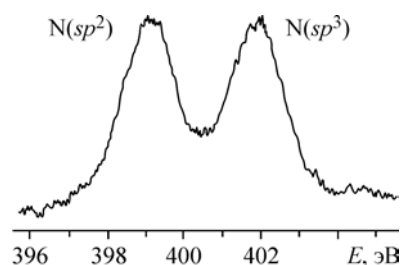


Рис. 5. Спектр электронов N1s соединения [BipyMe][C₂B₉H₁₂]

ИК спектроскопии не подтверждают предположение о возможности переноса электронной плотности в направлении катион—анион через укороченные контакты. Тем не менее, в соединении $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$ такое направление переноса, в принципе, возможно за счет контакта $(\text{Db})\text{CH}\dots\text{N}(\text{Viry})$, но с последующей компенсацией с помощью обратного переноса электронной плотности с аниона на катион посредством контактов $[\text{Db}]\text{B}(9)\text{H}\dots\text{HC}(6)[\text{Viry}]$ и $[\text{Db}]\text{B}(1)\text{H}\dots\text{HC}(\text{Me})$.

Влияние эффекта релаксации (2). Увеличением энергии релаксации из-за формирования анионом укороченных контактов, по-видимому, можно пренебречь, так как в соединении $\{\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_3\}[\text{DbH}]$ с одним укороченным контактом $[\text{Db}]\text{BH}\dots\text{S}\{\text{Mo}_3\}$ 2,92 Å [29] и в $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$ с тремя укороченными контактами различного типа величина $E(\text{B}1s)$ одна и та же.

Следовательно, наблюдаемое понижение $E(\text{B}1s)$ при переходе от соединений $[\text{ViryMe}_2][\text{DbH}]_2$ и $\text{Cs}[\text{DbH}]$ к $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$, скорее всего, обусловлено изменением потенциала Маделунга, т.е. особенностями кристаллического строения соединения $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$ и, в частности, близким расположением гетероатома катиона $\text{N}(sp^2)$ к остову аниона. Аналогичная ситуация имеет место и в $\{\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_3\}[\text{DbH}]$ [29].

ВЫВОДЫ

Получено солеобразное соединение $[\text{N-Me-2,2}'\text{-Viry}]^+[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$, которое охарактеризовано методами ИК, ЯМР ^{11}B , ^{14}N и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Особенностью его кристаллической структуры является наличие коротких контактов различного типа $(\text{Db})\text{BH}\dots\text{HC}(\text{Viry})$ и $(\text{Db})\text{CH}\dots\text{N}(\text{Viry})$. Эти контакты, по-видимому, обуславливают окраску и люминесценцию соединения и, кроме того, делают возможным перенос электронной плотности как от аниона к катиону, так и в обратном направлении.

Результаты, полученные методами ИК и РФЭС, свидетельствуют об отсутствии заметного переноса заряда между катионом и анионом в соединении $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$. С учетом точности метода РФЭС это предполагает, что, если перенос заряда между катионом и анионом в соединении $[\text{ViryMe}][\text{DbH}]$ и возможен по сравнению с бесцветными солями $[\text{ViryMe}_2][\text{DbH}]_2$ или $\text{Cs}[\text{DbH}]$, то он не превышает $0,2/2,9 \approx 0,07 e$.

Авторы выражают искреннюю признательность Л.И. Брежневой, синтезировавшей изученные соединения, О.В. Шишкину за помощь при проведении рентгеноструктурного эксперимента, А.И. Боронину, выполнившему запись рентгеноэлектронных спектров, и М.А. Федотову за запись спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильинчик Е.А., Полянская Т.М., Дроздова М.К. и др. // Журн. общей химии. – 2005. – 75, Вып. 10. – С. 1620 – 1627.
2. Герасимова Г.Н., Орлова Н.А., Шелковников В.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – 8, № 1–2. – С. 83 – 88.
3. Muetterties E.L., Balthis J.H., Chia Y.T. et al. // Inorg. Chem. – 1964. – 3, N 3. – P. 444 – 451.
4. Fuller D.J., Kepert D.L., Skelton B.W., White A.H. // Austr. J. Chem. – 1977. – 40, N 12. – P. 2097 – 2105.
5. Chantler C.T., Maslen E.N. // Acta Crystallogr. – 1989. – B45, N 3. – P. 290 – 297.
6. Волков В.В., Ильинчик Е.А., Волков О.В., Юрьева О.П. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – 8, № 1–2. – С. 67 – 74.
7. Захаркин Л.И., Ольшевская В.А., Жигарева Г.Г. и др. // Металлоорганическая химия. – 1989. – 2, № 6. – С. 1274 – 1282.
8. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – 32, N 1. – P. 115 – 119.
9. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. University of Gottingen, Germany, 1998.
10. Fontaine X.L.R., Greenwood N.N., Kennedy J.D. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1990. – N 2. – P. 681 – 689.
11. Bose M., Das N., Chatterjee N. // J. Mol. Spectroscop. – 1965. – 18, N 1. – P. 32 – 41.
12. Obaid A.Y., Soliman M.S. // Spectrochim. Acta. – 1990. – A46, N 12. – P. 1779 – 1791.
13. Neto N., Muniz-Miranda M., Angeloni L., Castellucci E. // Ibid. – 1983. – A39, N 2. – P. 97 – 106.

14. *Struel J.S., Walter J.L.* // *Ibid.* – 1971. – **A27**, N 2. – P. 223 – 238.
15. *Волков В.В., Ильинчик Е.А., Воронина Г.С. и др.* // *Журн. неорган. химии.* – 1995. – **40**, № 5. – С. 800 – 806.
16. *Bakshi P.K., Cameron T.S., Knorr O.* // *Canad. J. Chem.* – 1996. – **74**, N 2. – P. 201 – 220.
17. *Полянская Т.М., Волков В.В., Price C. et al.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2000. – **8**, № 1—2. – С. 237 – 243.
18. *Leites L.A.* // *Chem. Rev.* – 1992. – **92**. – P. 279 – 323.
19. *Odinokov S.E., Mashkovsky A.A., Glasunov V.P. et al.* // *Spectrochim. Acta.* – 1976. – **A32**, N 6. – P. 1355 – 1363.
20. *Ильинчик Е.А., Волков В.В., Волков О.В. и др.* // *Координац. химия.* – 2000. – **26**, № 3. – С. 192 – 201.
21. *Cox L.E., Jack J.J., Hercules D.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1972. – **94**, N 19. – P. 6575 – 6578.
22. *Сальнь Я.В., Нефедов В.И., Таубе Р., Сайферт К.* // *Координац. химия.* – 1977. – **3**, № 10. – С. 1530 – 1533.
23. *Барановский И.Б., Голубничая М.А., Мазо Г.Я. и др.* // *Журн. неорган. химии.* – 1976. – **21**, Вып. 4. – С. 1085 – 1094.
24. *Tisley D.G., Walton R.A.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1973. – N 10. – P. 1039 – 1042.
25. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
26. *Hall J.H., Jr., Dixon D.A., Kleier D.A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1975. – **97**, N 15. – P. 4202 – 4213.
27. *Электронная спектроскопия* / Ред. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. / Пер. с англ. под редакцией И.Б. Боровского. – М.: Мир, 1971.
28. *Волков В.В., Ильинчик Е.А., Худорожко Г.Ф. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1985. – № 10. – С. 2248 – 2254.
29. *Волков О.В., Полянская Т.М., Ильинчик Е.А. и др.* // *Журн. общей химии.* – 1999. – **69**, Вып. 4. – С. 607 – 610.