

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА(II) С ДЕКАГИДРО-клоzo-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ И АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. В. В. Авдеева¹ *, А. С. Кубасов¹, И. В. Козерожец¹, С. Е. Никифорова¹,
Е. А. Малинина¹, Н. Т. Кузнецова¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Изучены реакции комплексообразования свинца(II) в присутствии солей клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и азагетероциклических лигандов 2,2'-бипиридила (Bipy) и 1,10-фенантролина (Phen) в воде и органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА). Выделен биядерный комплекс $[Pb(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ и полимерный комплекс $[Pb(Phen)[B_{10}H_{10}]]$. Изучено влияние растворителей и соотношения реагентов на состав и строение конечных комплексных соединений. Идентификация комплексных соединений проведена по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Методом РСА установлено строение комплекса $[Pb(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_2 \cdot 2CH_3CN$ (CCDC № 2325841).

Ключевые слова: кластерные анионы бора, мягкие кислоты, комплексообразование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24120052, **EDN:** LMDMIW

Кластерные анионы бора [1–3] в силу особенностей своего строения и свойств являются уникальными объектами в координационной химии. Возможность варьирования размера борного кластера, его заряда, электронного строения и, соответственно, свойств [4–11] позволяет использовать данный класс соединений в реакциях комплексообразования широкого ряда металлов (жестких, мягких кислот по Пирсону и металлов промежуточной группы). Наиболее интенсивно изучена координационная химия меди(I) [12–15], серебра(I) [16–22] и свинца(II) [23, 24], представителей мягких кислот по Пирсону, которые образуют множество комплексных соединений различного состава и строения с кластерными анионами бора и их замещенными производными, в том числе моноядерные, биядерные, полимерные комплексы.

Свинец в степени окисления +2 относится к мягким кислотам по Пирсону ввиду относительно большого размера его катиона и относительно небольшого заряда. С кластерными анионами бора $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ атом Pb(II) образует смешаннолигандные комплексные соединения с координированными

кластерными анионами бора и молекулами органического лиганда (Bipy). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) охарактеризованы комплексы $[Pb(Bipy)[B_6H_6]]$ [25], $[Pb(Bipy)[B_{10}H_{10}]]$ [26], $[Pb(Bipy)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ [27], $[Pb(Bipy)(DMF)[B_{12}H_{12}]]$ [28]. Для клозо-додекаборатного аниона методом РСА установлено строение аквакомплекса $\{[Pb(H_2O)_3][B_{12}H_{12}]\}_n \cdot 3H_2O$ [29]. Для димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ получены комплексы свинца(II) $\{[Pb(bipy)_2(NO_3)]_2[trans-B_{20}H_{18}]\}$ и $[Pb(bipy)_4][trans-B_{20}H_{18}]$ и установлена возможность их фотохимической изомеризации под действием УФ-облучения, которая приводит к образованию комплексов $\{[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[iso-B_{20}H_{18}]\}$ (обратимая изомеризация) и $[Pb(Bipy)_4][iso-B_{20}H_{18}]$ (необратимая изомеризация) соответственно [30].

Изученные к настоящему моменту реакции комплексообразования свинца(II) с кластерными анионами бора и их замещенными производными показывают, что атом металла может координировать кластерный анион бора и по BN-группам борного кластера, и по функциональной группе заместителя [24, 31]. Сведения о синтезе и особенностях строения комплексов

свинца(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) обобщены в обзоре [32].

Недавно описан синтез и строение комплексных соединений свинца(II) с пендантными OH^- [33] и N_3 -группами [34], отделенными от борного кластера алcoxильным спейсером; соединения образуются при раскрытии циклического заместителя в *клоzo*-декаборатном анионе. Установлена возможность получения моноядерных, биядерных и полимерных комплексов, в которых кластерный анион бора координирован атомом свинца по BH -группам и атомам кислорода функциональных групп заместителя [33, 34].

Во всех перечисленных комплексных соединениях кластерные анионы бора координированы атомами металла(II) с образованием трехцентровых двухэлектронных ($3c2e$)-связей $PbHB$ и/или через функциональные группы заместителя. Единственным комплексом свинца(II) с некоординированным кластерным анионом бора является соединение $[Pb(Bipy)_4][B_{20}H_{18}]$ с димерным кластерным анионом бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ [30], что указывает на его более низкую координационную способность по сравнению с другими бороводородными кластерами.

В настоящей работе описан синтез и строение комплексов свинца(II) с *клоzo*-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами *Bipy* и *Phen*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. Ацетонитрил (чистый для ВЭЖХ), диметилформамид (ДМФА, чистый для ВЭЖХ), безводные *Bipy* (99%) и *Phen* (99%), гидрат $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98%) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 по известной методике [35].

Синтез $[Pb(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ (I). *Методика 1.* Соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1.2 ммоль, 0.39 г) растворяли в ацетонитриле (10 мл). Добавляли твердый нитрат свинца(II) (1.2 ммоль, 0.40 г); реакционный раствор интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Наблюдали образование бледно-желтой окраски реакционного раствора. Нерастворившийся нитрат свинца отфильтровывали, а к реакционному раствору добавляли раствор органического лиганда *Bipy* (2.4 ммоль, 0.37 г) в том же растворителе (10 мл), что приводило к появлению более яркой окраски. Полученный реакционный раствор желтого цвета герметично закрывали и оставляли под тягой. Через 24 ч наблюдали образование кристаллов желтого цвета,

которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 63%. Кристаллы I · CH_3CN , пригодные для РСА, отбирали непосредственно из реакционного раствора. Выход по бору 83%.

Методика 2. Соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1.2 ммоль, 0.39 г) растворяли в воде (10 мл). Добавляли раствор нитрата свинца(II) (1.2 ммоль, 0.40 г) в воде (5 мл). Твердый органический лиганд *Bipy* (2.4 ммоль, 0.37 г) добавляли к реакционному раствору и интенсивно перемешивали до полного растворения лиганда. Полученный реакционный раствор желтого цвета оставляли под тягой. Через 3 сут наблюдали образование кристаллов желтого цвета, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход по бору 62%.

Методика 3. Соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1.2 ммоль, 0.39 г) растворяли в ДМФА (5 мл). Добавляли раствор нитрата свинца(II) (1.2 ммоль, 0.40 г) в том же растворителе (5 мл), а затем раствор лиганда *Bipy* (2.4 ммоль, 0.37 г) в том же растворителе (5 мл). Полученный реакционный раствор желтого цвета оставляли под тягой. Через 3–4 сут наблюдали образование кристаллов желтого цвета, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход по бору 74%.

Найдено, %: H, 4.09; C, 37.59; N, 56.02; B, 16.9; Pb, 32.32.

Для $C_{20}H_{26}B_{10}N_4Pb$ (I)

вычислено, %: H, 4.11; C, 37.67; N, 56.03; B, 16.95; Pb, 32.49.

ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2479, $\nu(BH)_{MHB}$ 2354; $\nu(Bipy)$ 1614, 1576, 1437, 1387, 1315, 1247, 1157, 1005, 898, 642; $\pi(CH)$ 765.

Синтез $[Pb(Phen)][B_{10}H_{10}]$ (II). Выполнение аналогичной реакции с *Phen* (2.4 ммоль, 0.43 г) по методикам 1–3 во всех трех растворителях (вода, ацетонитрил, ДМФА) приводит к мгновенному выпадению белого осадка. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход ~90% (в расчете на *Phen*).

Найдено, %: C, 28.59; H, 3.55; N, 5.42; B, 21.29; Pb, 40.89.

Для $C_{12}H_{18}B_{10}N_2Pb$ (II)

вычислено, %: C, 28.51; H, 3.59; N, 5.54; B, 21.38; Pb, 40.98.

ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2524, 2492; $\nu(Phen)$ 1615, 1583, 1448, 1389, 1347, 1330, 1242, 1157, 1005, 871, 725, 690; $\pi(CH)$ 845, 733.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Анализ на бор и металл выполняли методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанный плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образец I · CH₃CN высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры образцов записывали на ИК Фурье-спектрофотометре Инфракалюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс” Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹.

РСА. Набор дифракционных отражений для I · CH₃CN получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополиэтического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми

параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}$ ($U_{\text{изо}}$) соответствующего неводородного атома. При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT [36] и SADABS [37]. Все расчеты проводились с использованием программы SHELXTL [38]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [39]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2325841; deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5°–80° с шагом 0.01125°.

Анализ поверхности Хиршфельда выполняли с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [40]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения для I · CH₃CN

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₉ B ₁₀ N ₅ Pb
<i>M</i>	678.79
<i>T</i> , К	100.00
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	8.917(7)
<i>b</i> , Å	16.284(12)
<i>c</i> , Å	19.14(2)
α, град	90
β, град	100.19(5)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	2735(4)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	1.649
μ, мм ⁻¹	6.192
<i>F</i> (000)	1312.0
Область сбора данных по θ, град	4.326–55.988
Собрano отражений	14615
Число независимых отражений	6504 ($R_{\text{int}} = 0.0347$, $R_{\text{sigma}} = 0.0515$)
GOOF	1.016
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по No	$R_1 = 0.0319$, $wR_2 = 0.0620$
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по N	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.0662$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	2.67/–1.84

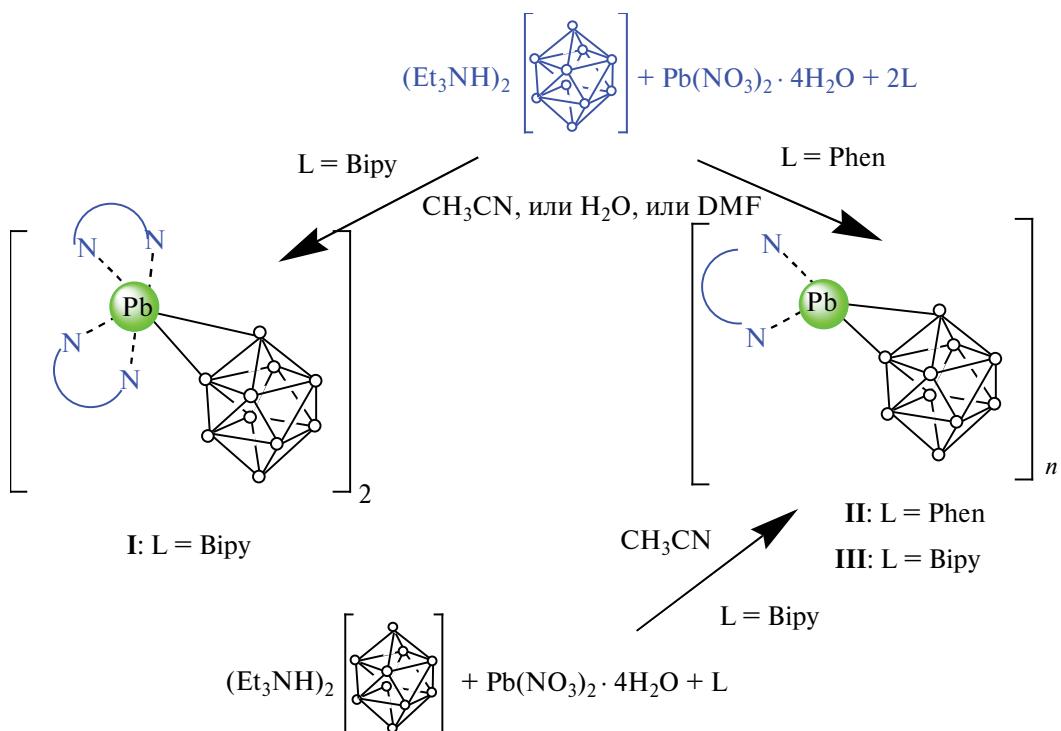


Схема 1. Синтез соединений, обсуждаемых в работе.

и d_{norm} : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений свинца(II) проводили в воде, ацетонитриле, ДМФА с использованием солей $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, нитрата свинца(II) и лиганда Bipy в качестве исходных соединений. Реакции протекали согласно схеме 1 (верхняя часть).

В ходе исследования реакций комплексообразования свинца(II) установлено, что для Bipy соотношение реагентов влияет на ход процесса комплексообразования и состав и строение конечных соединений. При проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле, воде и ДМФА при соотношении $M : L = 1 : 2$ или $1 : 3$ из реакционных растворов выделен комплекс $[\text{Pb}(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (I). Проведение реакции в ацетонитриле приводит к образованию кристаллов сольвата $\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, тогда как из воды и ДМФА выделены кристаллы I, не содержащие растворитель.

Ранее обнаружено, что при эквимолярном соотношении реагентов (при $M : L = 1 : 1$) из реакционного раствора образуется комплекс $[\text{Pb}(\text{Bipy})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (III), строение которого определено методом РСА [26] (схема 1, нижняя часть).

В ИК-спектре образца I наблюдается полоса валентных колебаний некоординированных ВН-связей в области 2479 cm^{-1} , а также полоса валентных колебаний $\nu(\text{BН})_{\text{МНВ}}$ ВН-групп в составе $(3c2e)$ -связей МНВ с максимумом при 2354 cm^{-1} . Кроме того, в спектре присутствует полный набор полос поглощения координированного органического лиганда Bipy.

Согласно данным РСА, комплекс I · CH_3CN представляет собой биядерный комплекс свинца(II), в котором два атома металла связаны двумя клозо-декаборатными анионами в качестве мостиковых лигандов и координируют по две молекулы Bipy в качестве терминальных лигандов, образуя димерный комплекс $[\text{Pb}_2(\text{Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 1а). Каждый атом свинца координирует клозо-декаборатный анион по одному апикальному (B(1) B(3)) и одному экваториальному (B(2) B(3)) ребру борного полиэдра за счет образования четырех $(3c2e)$ -связей PbHB; расстояния Pb–B лежат в диапазоне 3.131 – 3.447 \AA , а расстояния Pb–H – в диапазоне 2.580 – 3.074 \AA . Указанные расстояния Pb–B и Pb–H соответствуют аналогичным дистанциям, обнаруженным в структурах комплексов свинца с кластерными анионами бора и их замещенными производными [25–34]. Длины связи Pb–N лежат в диапазоне 2.492 – 2.591 \AA .

Комплексные единицы расположены в упаковке стопками друг над другом вдоль оси a (рис. 1б).

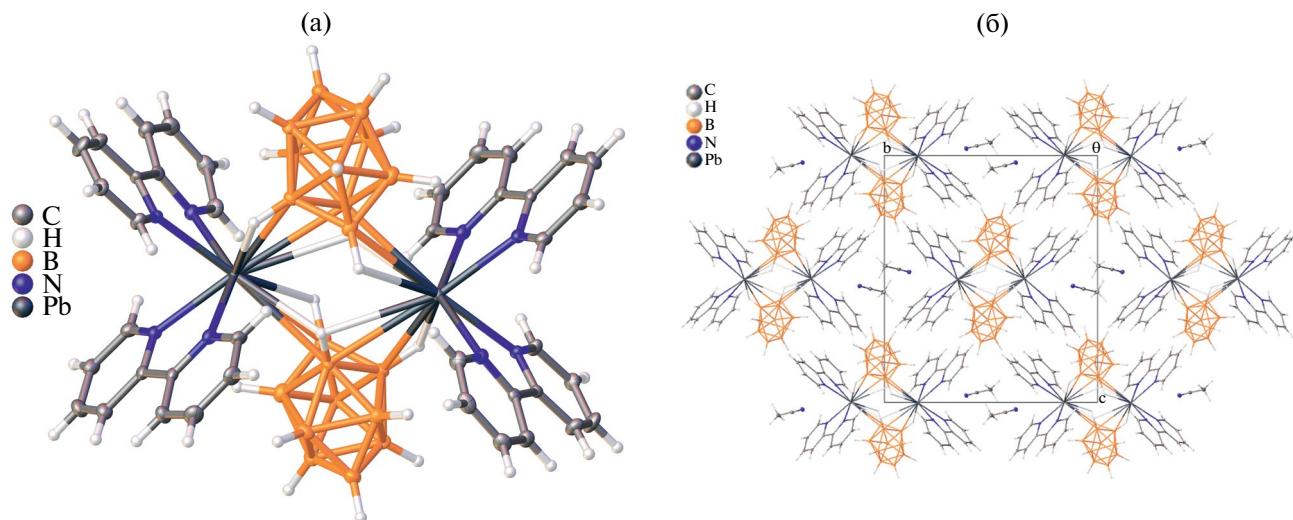


Рис. 1. Строение комплекса I · CH₃CN: фрагмент структуры (а), фрагмент упаковки (б).

Молекулы растворителя располагаются в каналах, образованных бипиридиновыми “крыльями” соседних комплексов. Молекулы бипиридина в кристалле не образуют каких-либо π – π -стекинг-взаимодействий между соседними молекулами.

Комpleксы связаны между собой в основном за счет контактов СН...НВ, которые на поверхности Хиршфельда аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ показаны в виде красных пятен и дополнительно обозначены пунктирными красными (Н...Н-контакты) и зелеными (Н...В-контакты) линиями (рис. 2). Красные пятна на поверхности Хиршфельда соответствуют контактам с расстоянием между атомами, меньшим суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, белые пятна с расстояниями, лежащими на границе ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Анализ 2D-развертки поверхности Хиршфельда показывает, что на Н...Н-контакты приходится 79.4% поверхности аниона, в то время как на контакты Н...Pb и Н...N по 6.7% поверхности, а на контакты Н...C — 6.1% поверхности аниона.

Проведение аналогичных реакций комплексообразования свинца(II) в присутствии Phen показало, что в любом из использованных растворителей (вода, ацетонитрил, ДМФА) при слиянии–смешении реагентов при соотношении M : L = 1 : 1, 1 : 2 или 1 : 3 мгновенно образуется осадок белого цвета, который представляет собой по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии комплекс [Pb(Phen)][B₁₀H₁₀] (II). Методом РФА установлена его однофазность (рис. 3).

Можно предположить, что строение комплекса II соответствует аналогичному комплексу [Pb(Bipy)][B₁₀H₁₀] (III) [26], который

представляет собой координационный полимер, построенный из чередующихся кластерных анионов бора и атомов металла, при этом атом металла координирует бороводородный кластер и молекулу органического лиганда.

Таким образом, для Phen обнаружено, что соотношение реагентов и растворитель не оказывают влияния на состав и строение конечного продукта: из всех реакционных растворов образуется комплекс [Pb(Phen)][B₁₀H₁₀]], который выпадает в осадок непосредственно после слияния реагентов, что не позволяет в изученных условиях изменить состав конечного комплекса.

Полученные в ходе настоящего исследования данные указывают на большое сродство

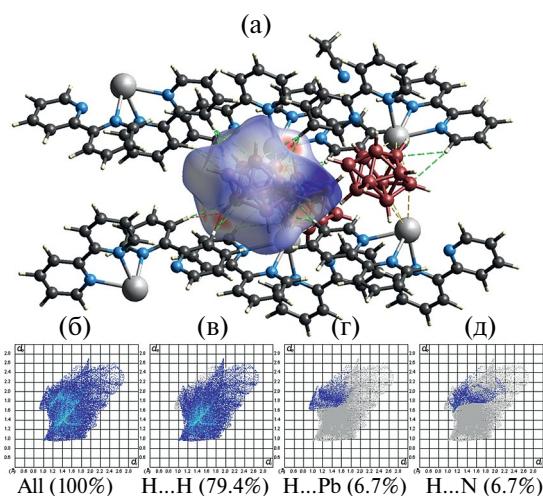


Рис. 2. d_{norm} -Поверхность Хиршфельда аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ в структуре I (а); 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (б) и границы контактов Н...Н (в), Н...Pb (г) и Н...N (д).

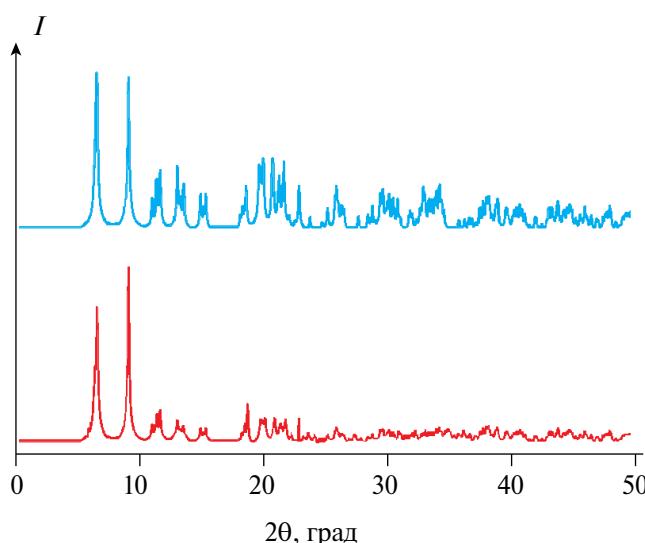


Рис. 3. Теоретическая рентгенограмма комплекса $[\text{Pb}(\text{Bipy})\text{[B}_{10}\text{H}_{10}\text{]}]$ [26] (синий) и практическая рентгенограмма комплекса II (красный).

выбранных реагентов друг к другу. Наличие даже избытка органического лиганда L не приводит к выведению кластерного аниона бора из внутренней координационной сферы металла. Свинец(II) как металл—мягкая кислота по Пирсону имеет сродство к кластерным анионам бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) как мягким основаниям по Пирсону, что подтверждается получением большого числа смешаннолигандных комплексных соединений свинца(II) с кластерными анионами бора и Bipy [25–34]. Полученные в настоящей работе соединения, их физико-химические и геометрические характеристики находятся в соответствии с данными, известными ранее для этой группы соединений.

Таким образом, в ходе настоящего исследования изучены реакции комплексообразования свинца(II) с декагидро-клоzo-декаборатным анионом в присутствие 2,2'-бипипридила и 1,10-фенантролина. Установлено, что соотношение реагентов в случае Bipy оказывает влияние на состав и строение полученных комплексных соединений: комплекс $[\text{Pb}(\text{Bipy})\text{[B}_{10}\text{H}_{10}\text{]}]$ получен при соотношении $M : L = 1 : 1$ [26], комплекс $[\text{Pb}(\text{Bipy})_2\text{[B}_{10}\text{H}_{10}\text{]}]$ — при соотношении $M : L = 1 : 2$ и $1 : 3$. Для Phen независимо от соотношения реагентов ($M : L = 1 : 1, 1 : 2$ и $1 : 3$) и растворителей образуется комплекс $[\text{Pb}(\text{Phen})\text{[B}_{10}\text{H}_{10}\text{]}]$, который выводится из реакционных растворов непосредственно при смещении—сливании реагентов. Координация кластерного аниона бора атомом металла в выделенных комплексах реализуется за счет образования

(3с2e)-связей PbHB, наличие которых идентифицировано на основании данных ИК-спектроскопии и PCA.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. School of Chemistry, University of Leeds, U.K. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N. S. CRC Press, 2012.
3. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119275602>
4. King R.B. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1119. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>
5. Chen Z., King R.B. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. <https://doi.org/10.1021/cr0300892>
6. Ren L., Han Y., Hou X., Wu J. // Chem. 2021. V. 7. P. 3442. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.11.003>
7. Klyukin I.N., Vlasova Yu.S., Novikov A.S. et al. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 464. <https://doi.org/10.3390/sym13030464>
8. Kal'tenberg A.A., Bashilova A.D., Somov N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S0036023623700286>
9. Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
10. Núñez R., Romero I., Teixidor F., Viñas C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5147. <https://doi.org/10.1039/C6CS00159A>
11. Las'kova Y.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
12. Malinina E.A., Kubasov A.S., Nikiforova S.E. et al. // Polyhedron. 2024. V. 247. P. 116710. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116710>
13. Exner R.M., Jenne C., Wegener B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 500. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000479>
14. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 389. <https://doi.org/10.3390/cryst10050389>

15. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 556. P. 121675. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121675>
16. Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 563. <https://doi.org/10.1134/S1070328419080098>
17. Malischewski M., Peryshkov D.V., Bukovsky E.V. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 12254. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01980>
18. Volkov O., Hu C., Paetzold P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1107. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400518>
19. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Korolenko S.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 223. P. 115932. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115932>
20. Tiritiris I., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1555. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400167>
21. Tiritiris I., Schleid, T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 581. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.200390095>
22. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 519. <https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
23. Malinina E.A., Kubasov A.S., Matveev E.Y. et al. // Polyhedron. 2023. V. 242. P. 116516. doi 10.1016/j.poly.2023.116516
24. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Kubasov A.S. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 144. <https://doi.org/10.3390/inorganics11040144>
25. Lagun V.L., Katser S.B., Orlova A.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1992. V. 84. P. 365.
26. Malinina E.A., Solntsev K.A., Butman L.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Coord. Chim. 1989. V. 15. P. 1039.
27. Lagun V.L., Orlova A.M., Katser S.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 431.
28. Lagun V.L., Solntsev K.A., Katser S.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 504.
29. Tiritiris I., Van N.-D., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 682. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000457>
30. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Buzin M.I. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 16819. <https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
31. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S0036023614110047>
32. Malinina E.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 417. <https://doi.org/10.1134/S0036023609030152>
33. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Kubasov A.S. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 144. <https://doi.org/10.3390/inorganics11040144>
34. Matveev E.Y., Dontsova O.S., Avdeeva V.V. et al. // Molecules. 2023. V. 28. P. 8073. <https://doi.org/10.3390/molecules28248073>
35. Miller H.C., Miller N.E., Muettterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885. <https://doi.org/10.1021/ja00906a033>
36. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
37. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D., J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
39. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
40. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al. // CrystalExplorer17.5. Perth: University of Western Australia, 2017).

Synthesis and Structures of Mixed-Ligand Lead(II) Complexes with Decahydro-*clos*o-decaborate Anion and Azaheterocyclic Ligands

V. V. Avdeeva^a, *, A. S. Kubasov^a, I. V. Kozerozhets^a, S. E. Nikiforova^a,
E. A. Malinina^a, and N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Lead(II) complexation reactions were studied in the presence of salts of the *clos*o-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and azaheterocyclic ligands 2,2'-bipyridyl (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen) in water and organic solvents (acetonitrile, DMF). Binuclear complex $Pb(bipy)_2[B_{10}H_{10}]$ and polymer complex $[Pb(phen)][B_{10}H_{10}]$ were isolated. The effect of solvents and reagent ratios on the composition and structures of the final complexes was studied. The complex compounds were identified by elemental analysis, IR spectroscopy, and X-ray powder diffraction. The structure of complex $[Pb(bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_2 \cdot 2CH_3CN$ (CCDC no. 2325841) was determined by single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: boron cluster anions, soft acids, complexation, X-ray diffraction analysis