

УДК 546.271:546.492:539.26

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ [12]МЕРКУРАКАРБОРАНДОВ-4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\{[(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'-Hg})_4\text{Cl}]\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\}$

© 2024 г. К. Ю. Супоницкий^{1,*}, С. А. Ануфриев², А. В. Шмалько², И. Б. Сиваев^{2,**}

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

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

*e-mail: kirshik@yahoo.com

**e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Взаимодействием дилитиевых производных 9,12-дигалоген-*орто*-карборанов 1,2-Li₂-C₂B₁₀H₈-9,12-X₂ (X = Cl, Br, I) с хлоридом ртути HgCl₂ получен ряд комплексов хлорид иона с галогенпроизводными [12]меркуракарборанда-4 – $\{[(9,12\text{-X}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'-Hg})_4\text{Cl}]\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Молекулярная кристаллическая структура комплекса октаэдрического производного [12]меркуракарборанда-4 с хлорид ионом установлена методом рентгеноструктурного анализа. Обнаружено, что заместители на периферии ртути содержащего макроцикла могут оказывать существенное влияние на его геометрию, приводя к переходу из плоской конформации в конформацию бабочки, геометрия которой определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Ключевые слова: *орто*-карборан, галогенпроизводные, ртутные антикрауны, хлоридные комплексы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24050066 EDN: NJYNCZ

Ртутьорганические соединения были одними из первых металлоорганических соединений, полученных 170 лет назад [1–4]. Интерес к их использованию в качестве медицинских препаратов [5] привел к синтезу разнообразных ртутьорганических соединений [6–8]. Несмотря на то что ртутьорганические соединения в течение длительного времени находили и все еще находят применение в синтезе других металлоорганических соединений [9], их использование в органическом синтезе крайне ограничено из-за низкой химической активности по отношению к органическим субстратам, не сравнимой с гораздо более реакционноспособными литийорганическими реагентами и реактивами Гриньяра [10]. В последнее время рост интереса к этой области элементоорганической химии связан с повышенной льюисовской кислотностью фторорганических соединений ртути, способных образовывать комплексы с различными основаниями и галогенид ионами, и широким использованием рентгеноструктурных исследований для установления их строения [11–14]. Вершиной этого интереса явился синтез антикраунов – макроциклических ртутьсодержащих

полидентатных кислот Льюиса, способных образовывать устойчивые комплексы как с анионами, так и различными основаниями Льюиса [11, 15–19]. Высокая льюисовская кислотность таких макроциклов достигается за счет использования в качестве связывающих атомы ртути перфторированных ароматических (*–орто*-C₆F₄–, *–орто*-C₆F₄C₆F₄–) или алифатических (*–C*(CF₃)₂*–*) фрагментов, обладающих сильным электрон-акцепторным эффектом. Другой разновидностью антикраунов являются получившие название меркуракарборандов ртутьсодержащие макроциклы, в которых в роли связующих фрагментов выступают *орто*-карборанильные группы *–орто*-C₂B₁₀H₁₀– [20]. При этом, в отличие от ртутных макроциклов на основе перфторированных органических фрагментов, льюисовская кислотность меркуракарборандов может регулироваться за счет изменения электрон-акцепторного эффекта карборанильной группы за счет замещения атомов водорода [21].

Цель настоящей работы – синтез комплексов хлорид иона с галогензамещенными [12]меркуракарборандами-4, содержащими атомы галоген-

на в противоположащих атомам углерода положениях карборанового остова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Галогенпроизводные *орто*-карборана 9,12-Cl₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ [22], 9,12-Br₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ [23] и 9,12-I₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ [24] получали в соответствии с литературными методиками. Диэтиловый эфир перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона [25]. Ход реакций контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Igel 60 F245 (Merck), в качестве проявителя использовали 0.5%-ный раствор хлорида палладия(II) в 1%-ном солянокислом водном метаноле (1 : 10). Спектры ЯМР 400 МГц (¹H) и 128 МГц (¹¹B) регистрировали на спектрометре Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены относительно Me₄Si (для спектров ЯМР ¹H) и BF₃ · E₂O (для спектров ЯМР ¹¹B). Масс-спектры высокого разрешения получены на масс-спектрометре Bruker Daltonics micrOTOF II в диапазоне от 50 до 3000 *m/z*.

Синтез $\{(9,12\text{-Cl}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg}_4\text{)Cl}\}$ Na(H₂O)_{*n*} (I). В атмосфере аргона к раствору 426 мг (2.00 ммоль) 9,12-Cl₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ в 10 мл безводного диэтилового эфира при 0°C добавили 1.7 мл (4.25 ммоль) 2.5 М раствора BuLi в гексане и перемешивали в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили 543 мг (2.00 ммоль) хлорида ртути(II) и 5 мл безводного диэтилового эфира и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6%-ной соляной кислоты и перемешивали в течение 2 ч. Органическую фракцию отделили, водную промыли 3 × 30 мл этилацетата. Объединенные органические фракции промыли 3 × 30 мл водного раствора 1.00 г хлорида натрия и 1.00 г карбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. К полученному маслообразному остатку добавили *n*-гексан и упарили, процедуру повторяли до полного отверждения остатка. Полученный бежевый порошок поместили на фильтр Шотта и промывали хлороформом и *n*-гексаном до полного исчезновения сигналов исходного 9,12-дихлор-*орто*-карборана в спектре ЯМР ¹H. Выход I 340 мг (40%) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ, м.д.): 3.5–1.0 (32H, уш. м, *VH*_{карб}). ЯМР ¹¹B (ацетон-d₆, δ, м.д.): 6.8 (8B, с, *B*(9,12)-Cl), –6.5 (8B, д., *J* = 134 Гц), –10.9 (24B, м.). Масс-спектр (ESI HRMS): найдено *m/z* 1682.2400 [M + Cl][–]; вычислено для C₈H₃₂B₄₀Cl₉Hg₄ 1682.2429 [M + Cl][–].

Синтез $\{(9,12\text{-Br}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg}_4\text{)Cl}\}$ Na(H₂O)_{*n*} (II). В атмосфере аргона к 604 мг (2.00 ммоль) раствора 9,12-Br₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ в 10 мл безводного диэтилового эфира при 0°C добавили 1.7 мл (4.25 ммоль) 2.5 М раствора BuLi в гексане и перемешивали в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили 543 мг (2.00 ммоль) хлорида ртути(II) и 5 мл безводного диэтилового эфира и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6%-ной соляной кислоты и перемешивали в течение 2 ч. Органическую фракцию отделили, водную промыли 3 × 30 мл этилацетата. Объединенные органические фракции промыли 3 × 30 мл водного раствора 1.00 г хлорида натрия и 1.00 г карбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. К полученному маслообразному остатку добавили *n*-гексан и упарили, процедуру повторяли до полного отверждения остатка. Полученный бежевый порошок поместили на фильтр Шотта и промывали хлороформом и *n*-гексаном до полного исчезновения сигналов исходного 9,12-дибром-*орто*-карборана в спектре ЯМР ¹H. Выход II 402 мг (39%) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ, м.д.): 3.5–1.5 (32H, уш. м., *VH*_{карб}). ЯМР ¹¹B (ацетон-d₆, δ, м.д.): 0.0 (8B, с., *B*(9,12)-Br), –5.9 (8B, м.), –11.2 (24B, м.). Масс-спектр (ESI HRMS): найдено *m/z* 2037.8310 [M + Cl][–]; вычислено для C₈H₃₂B₄₀Br₈ClHg₄ 2037.8363 [M + Cl][–].

Синтез $\{(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg}_4\text{)Cl}\}$ Na(H₂O)_{*n*} (III). В атмосфере аргона к 792 мг (2.00 ммоль) 9,12-I₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ в 10 мл безводного диэтилового эфира при 0°C добавили 1.7 мл (4.25 ммоль) 2.5 М раствора BuLi в гексане и перемешивали в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили 543 мг (2.00 ммоль) хлорида ртути(II) и 5 мл безводного диэтилового эфира и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6%-ной соляной кислоты и перемешивали в течение 2 ч. Органическую фракцию отделили, водную промыли 3 × 30 мл этилацетата. Объединенные органические фракции промыли 3 × 30 мл водного раствора 1.00 г хлорида натрия и 1.00 г карбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. К полученному маслообразному остатку добавили *n*-гексан и упарили, процедуру повторяли до полного отверждения остатка. Полученный бежевый порошок поместили на фильтр Шотта и промывали хлороформом и *n*-гексаном до полного исчезновения сигналов исходного 9,12-диод-*орто*-кар-

борана в спектре ЯМР ^1H . Выход III 538 мг (44%) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 4.0–1.5 (32H, уш. м., $\text{BH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , δ , м.д.): –4.6 (8B, д.), –9.1 (24B, м.), –14.2 (8B, с., B(9,12)-I). Масс-спектр (ESI HRMS): найдено m/z 2414.7338 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$; вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{B}_{40}\text{ClHg}_4\text{I}_8$ 2414.7327 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$.

РСА. Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получили медленным упариванием раствора III в ацетоне. Интенсивности 153630 отражений измерены на дифрактометре SMART APEX2 CCD ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta < 52^\circ$). Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили по программам SAINT и SADABS, включенным в программный комплекс APEX2 [26]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2_{hkl} . Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника. При уточнении использовано 6998 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0726$). Количество уточняемых параметров составило 289. Сходимость уточнения по всем независимым отражениям $wR_2 = 0.1058$, $\text{GOOF} = 1.208$ ($R_1 = 0.0535$ по 6456 отражениям с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты проводили с использованием программного комплекса SHELXTL [27].

Кристаллы ($\text{C}_8\text{H}_{32}\text{B}_{40}\text{Hg}_4\text{I}_8\text{Cl} \cdot \text{Na}^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) при температуре 100 К ромбические: $a = 18.5245(9)$,

$b = 13.8348(7)$, $c = 27.7563(14) \text{ \AA}$, $V = 7113.5(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, пр. группа $Pbcn$, $\mu = 12.151 \text{ мм}^{-1}$, $\rho(\text{выч.}) = 2.410 \text{ г/см}^{-3}$.

Структура III зарегистрирована в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2310619).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Галогенпроизводные [12]меркуракарборанда-4 $[(9,12\text{-X}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br, I) получали аналогично незамещенному четырехртутному карборановому макроциклу темплатной сборкой при взаимодействии соответствующих дилитиевых производных $1,2\text{-Li}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-9,12-X}_2$ с хлоридом ртути(II) в диэтиловом эфире и выделяли в виде комплексов с хлорид ионом $\{[(9,12\text{-X}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg})_4]\text{Cl}\}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3)) (схема 1).

Строение комплекса иодзамещенного [12]меркуракарборанда-4 с хлорид ионом $\{[(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg})_4]\text{Cl}\}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ (III) было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

В отличие от трехртутных макроциклов, имеющих плоское строение (за исключением макроцикла с перфторированными бифениленовыми фрагментами, обладающего дополнительными степенями свободы из-за возможности вращения ароматических колец друг относительно друга), четырехртутные макроциклы являются конформационно нежесткими. Так, молекула [12]меркуракарборанда-4 имеет сложенную в

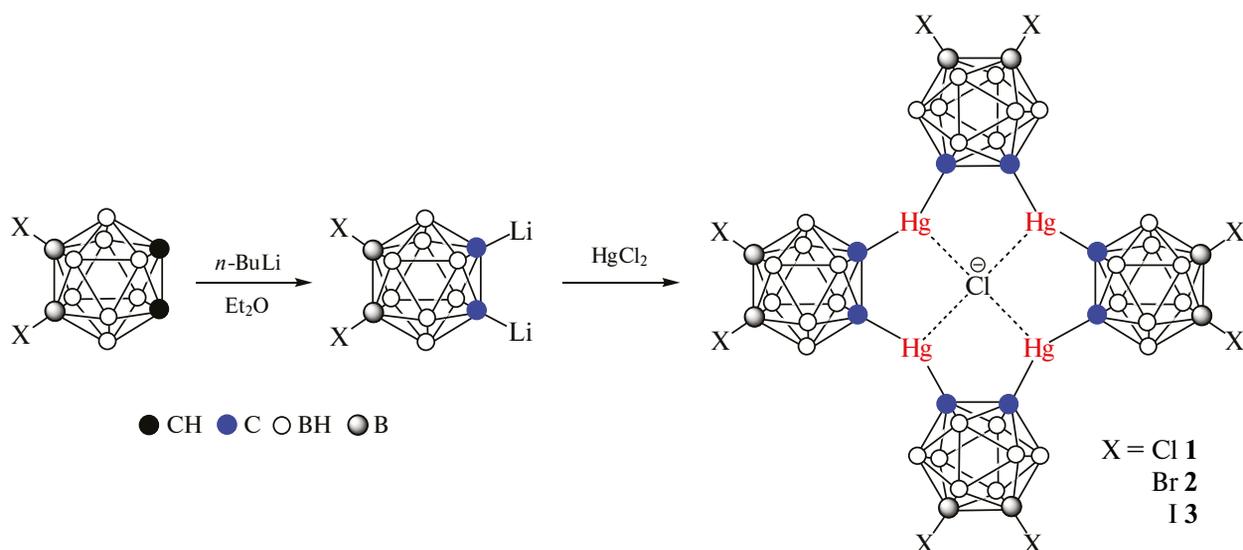


Схема 1.

форме бабочки конформацию, которая характеризуется наименьшими отклонениями углов CHgC и CCHg от идеальных значений (180° и 120° соответственно) и, по-видимому, является термодинамически более выгодной. При этом размер внутренней полости макроцикла минимален, что способствует комплексообразованию с маленькими анионами, такими как фторид-ион [28] или нитрат-ион (при его координации через один атом кислорода) [29]. При взаимодействии с более крупными анионами происходит увеличение полости макроцикла с его уплощением. Так, хлорид-ион располагается практически в плоскости макроцикла, образуя комплекс состава 1 : 1, а более крупные бромид- и иодид-ионы образуют с макроциклом бипирамидальные комплексы состава 1 : 2, при этом влияние различных заместителей (I, Me, Et) в положениях 9 и 12 *орто*-карборанового остова на геометрию макроцикла минимально [30–32]. С другой стороны, в [12]меркуракарборандах-4, содержащих фенильные заместители в соседних с атомами углерода положениях *орто*-карборанового остова при комплексообразовании с хлорид-ионом наблюдается значительное искажение геометрии макроцикла, что, по-видимому, обусловлено стерическими взаимодействиями между объемными заместителями в плоской конформации макроцикла [33]. При этом образующаяся конформация стабилизирована совокупным влиянием межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Рассматриваемый в настоящей работе комплекс III, с одной стороны, не содержит объемных заместителей вблизи атомов углерода, а с другой стороны, содержит на периферии атомы иода, способные к образованию различных межмолекулярных взаимодействий, в частности водородных связей $\text{V}-\text{I}\cdots\text{H}-\text{V}$ и галогеновых связей I типа [34–36]. Также известна способность иодпроизводных *орто*-карборана образовывать комплексы с тетрартутными макроциклами благодаря взаимодействиям $\text{V}-\text{I}\cdots\text{Hg}$ [30].

Комплекс $\{[(9,12-\text{I}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-1,2'-\text{Hg})_4]\text{Cl}\}^-$ находится в частном положении на оси симметрии 2-го порядка вдоль кристаллографического направления *b* и имеет конформацию бабочки с углом ϕ между ее “крыльями”, равным $109.3(8)^\circ$ (рис. 1). Углы $\text{C}(1)\text{C}(2)\text{Hg}(2)$ и $\text{C}(2)\text{C}(1)\text{Hg}(1)$ равны $123.3(7)^\circ$ и $122.0(7)^\circ$, соответственно, а углы $\text{C}(1)\text{Hg}(1)\text{C}(1)'$ и $\text{C}(2)\text{Hg}(2)\text{C}(2)'$ равны $171.0(4)^\circ$ и $169.4(4)^\circ$, соответственно, т.е. достаточно близки к идеальным значениям, что характерно для конформации бабочки. Расстояния $\text{Hg}(1)-\text{Cl}(1)$ и $\text{Hg}(2)-\text{Cl}(1)$ равны $2.8468(4)$ и $2.7943(4)$ Å, соот-

ветственно, что соизмеримо с усредненным расстоянием в неплоском комплексе (2.824 Å) [33] и заметно короче такового в хлоридном комплексе материнского [12]меркуракарборанда-4, имеющего плоское строение (2.944 Å) [30].

Кристаллическая структура комплекса III характеризуется наличием достаточно больших пустот, образующих каналы вдоль оси *c*. Объем пустоты на одну элементарную ячейку равен 1834 Å³ (25%). Каналы заполнены катионами Na^+ и молекулами воды, большинство из которых сильно разупорядочено. При этом часть координационной сферы катиона Na^+ занимают атомы иода. Схожая картина наблюдается в структуре $\{[(9,12-\text{I}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-1,2'-\text{Hg})_4]\text{I}_2\}\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{CO})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [31]. Помимо контактов $\text{Na}^+\cdots\text{I}$, в кристалле имеют место весьма прочные межмолекулярные взаимодействия $\text{V}-\text{I}\cdots\text{Hg}$; с расстояниями $\text{I}\cdots\text{Hg}$ ($3.5462(2)$ и $3.4154(2)$ Å, рис. 2), соизмеримыми с расстояниями $\text{I}\cdots\text{Hg}$ в комплексах [12]меркуракарборандов-4 с иодид-анионом [16]. Отметим, что образование подобных межмолекулярных взаимодействий $\text{I}\cdots\text{M}$ характерно также и для других типов макроциклических полидентатных кислот Льюиса с галогенными заместителями на периферии гетеромакроцикла [37]. В кристаллической структуре III также имеются многочисленные водородные связи $\text{V}-\text{I}\cdots\text{H}-\text{V}$ (расстояние $\text{I}\cdots\text{H}$ в пределах $3.07-3.25$ Å) и галогеновая связь I типа $\text{I}(12)\cdots\text{I}(9)'$ (рис. 2).

Эти достаточно прочные межмолекулярные взаимодействия, по-видимому, и ответственны за образование прочного и устойчивого трехмерного каркаса, содержащего полости. Логично предположить, что они должны во многом определять и конформацию структурно нежесткого макроцикла.

Интересно, что в отличие от комплекса с хлорид-ионом, в ранее описанном комплексе с иодид-ионом $\{[(9,12-\text{I}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-1,2'-\text{Hg})_4]\text{I}_2\}^{2-}$ искажения плоскости ртутьсодержащего макрогетероцикла не наблюдается [31], что можно объяснить стабилизирующим влиянием двух координированных с противоположных сторон макрогетероцикла иодид-анионов, которые не только препятствуют его искажению, но и более эффективно нейтрализуют его высокую льюисовскую кислотность.

Таким образом, в настоящей работе синтезирован ряд комплексов хлорид-иона с галогенпроизводными [12]меркуракарборанда-4 и опреде-

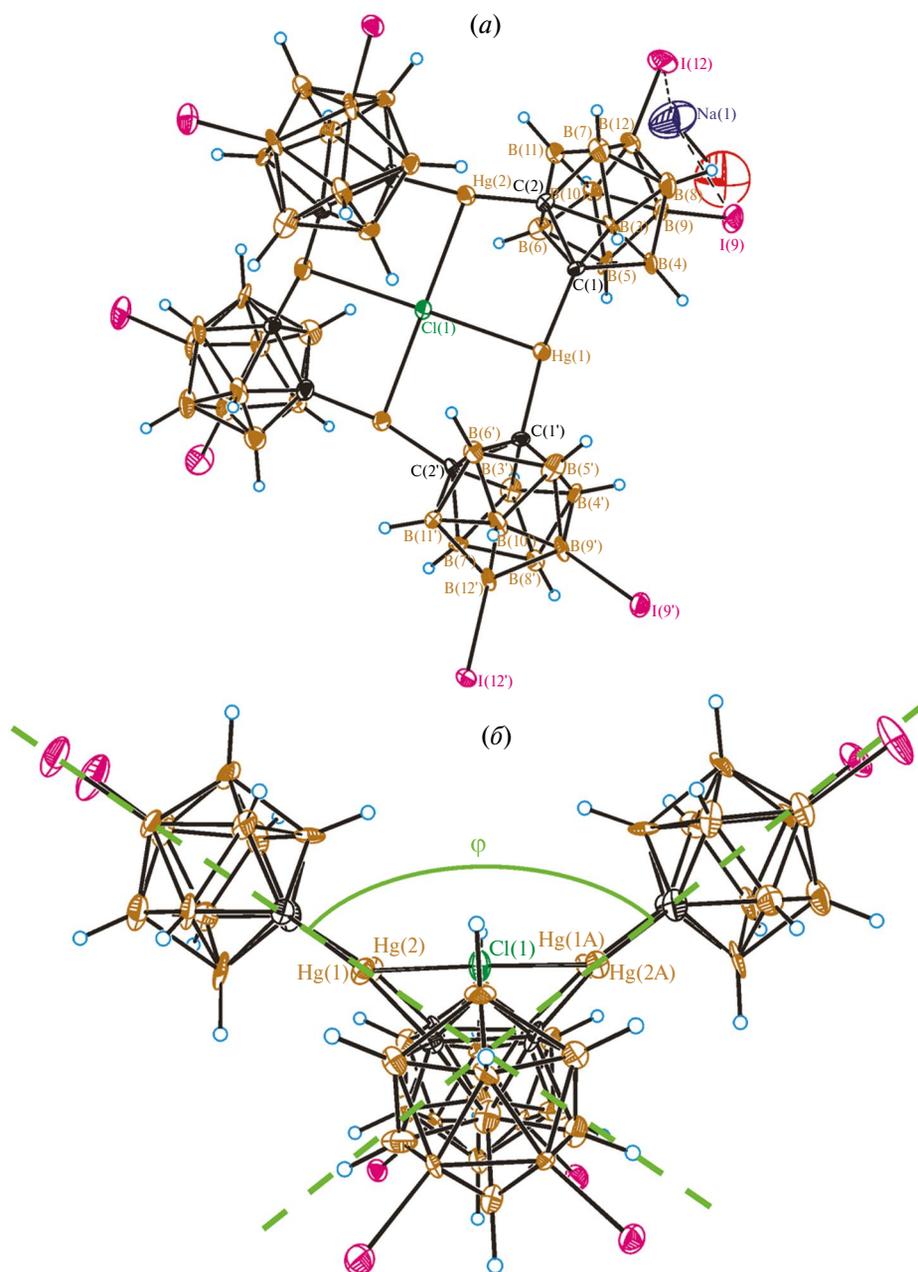


Рис. 1. Общий вид комплекса $\{(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'-Hg})\text{Cl}\}^-$ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью. Приведены: нумерация только для симметрично-независимой части макроцикла (а); вид макроцикла сбоку (б). Угол φ между “крыльями бабочки” определен как угол между плоскостями *орто*-карборановых ядер, проведенных через атомы C(1), C(2), B(9), B(12), Hg(1), Hg(2) (показаны зелеными пунктирными линиями).

лена молекулярная кристаллическая структура комплекса с октаид [12]меркуракарборандом-4. Анализ кристаллической упаковки показывает, что заместители на периферии ртутьсодержащего макроцикла могут оказывать существенное влияние на его геометрию, приводя в случае комплекса с хлорид-ионом к конформации бабочки, которая, по-видимому, определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ЯМР-спектральные исследования проводились с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений Российской академии наук функционирующе-

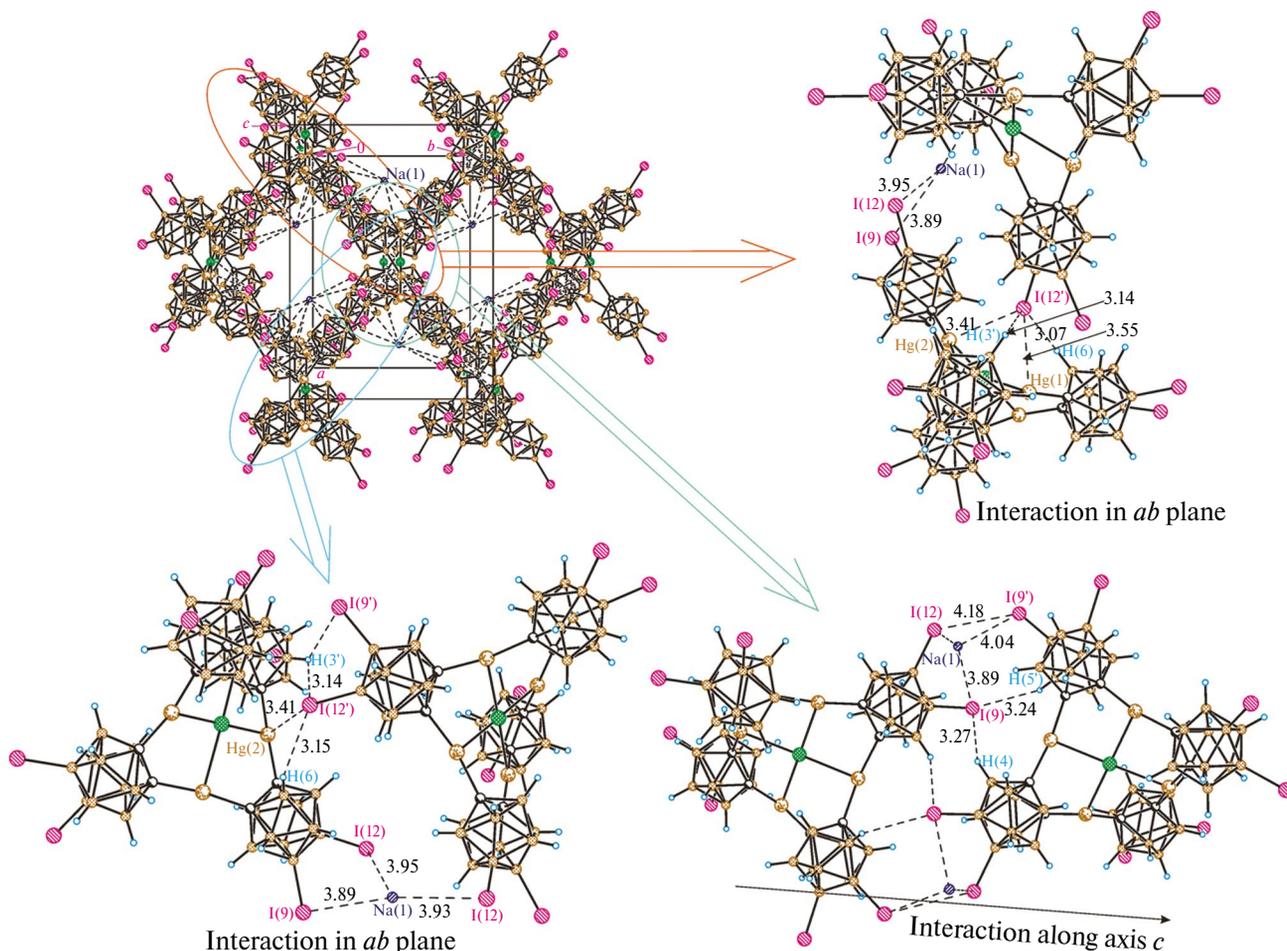


Рис. 2. Слева сверху: фрагмент кристаллической упаковки комплекса III (атомы водорода и молекулы воды не показаны). Справа сверху и внизу наиболее прочно связанные димерные ассоциаты. Межмолекулярные контакты показаны пунктиром и их расстояния приведены в Å.

го при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Рентгено-дифракционное исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ФМИ Института общей и неорганической химии Российской академии наук в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00345).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frankland, E., Philos. Trans., 1852, vol. 142, p. 417. <https://www.jstor.org/stable/108548>
2. Frankland, E., Ann., 1853, vol. 85, no. 3, p. 329. <https://doi.org/10.1002/jlac.18530850308>
3. Frankland, E. and Duppa, B.F., J. Chem. Soc., 1863, vol. 16, p. 415. <https://doi.org/10.1039/JS8631600415>
4. Frankland, E. and Duppa, B.F., Ann., 1864, vol. 130, no. 1, p. 104. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641300110>
5. Geier, D.A., King, P.G., Hooker, B.S., et al., Clin. Chim. Acta, 2015, vol. 444, p. 212. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2015.02.030>
6. Макарова, Л.Г. и Несмеянов, А.Н., Методы элементоорганической химии. Т. 4. Ртуть. Наука, 1965 (Makarova, L.G. and Nesmeyanov, A.N., Methods of elemento-organic chemistry. Vol. 4. The organic compounds of mercury). Amsterdam (North-Holland), 1967.
7. Kuz'mina, L.G. and Struchkov, Yu.T., Croat. Chem. Acta, 1984, vol. 57, no. 4, p. 701. <https://hrcak.srce.hr/194141>
8. Сиваев, И.Б., Стогний, М.Ю. // Изв. АН. Сер. хим., 2019, № 2. С. 217 (Sivaev, I.B. and Stogniy, M.Yu., Russ. Chem. Bull., 2019, vol. 68, no. 2, p. 217). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2379-5>
9. Pearce, K.G., Dinoi, C., Schwamm, R.J., et al., Adv. Sci.,

- 2023, vol. 10, no. 31, Art. 2304765.
<https://doi.org/10.1002/adv.202304765>
10. *Larock, R.C.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, vol. 17, no. 1, p. 27. <https://doi.org/10.1002/anie.197800271>
11. *Taylor, T.J., Burress, C.N., and Gabbaï, F.P.*, *Organometallics*, 2007, vol. 26, no. 22, p. 5252.
<https://doi.org/10.1021/om070125d>
12. *Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M.Yu., and Timofeeva, T.V.*, *Cryst. Growth Des.*, 2009, vol. 9, no. 1, p. 66. <https://doi.org/10.1021/cg8006603>
13. *Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M.Yu., et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2011, vol. 11, no. 9, p. 3964.
<https://doi.org/10.1021/cg200547k>
14. *Himmelpach, A., Zähres, M. and Finze, M.*, *Inorg. Chem.*, 2011, vol. 50, no. 8, p. 3186.
<https://doi.org/10.1021/ic200330d>
15. *Шур В.Б., Тихонова И.А.* Изв. АН. Сер. хим., 2003. № 12. С. 2401 (*Shur, V.B. and Tikhonova, I.A.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2003, vol. 52, no. 12, p. 2539).
<https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000019872.65342.9a>
16. *Долгушин Ф.М., Еременко И.Л.* Усп. химии. 2021. Т. 90. № 12. С. 1493 (*Dolgushin, F.M. and Eremenko, I.L.*, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 12, p. 1493). <https://doi.org/10.1070/rcr4998>
17. *Avdeeva, V.V., Malinina, E.A., Kuznetsov N.T.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, vol. 469, Art. 214636.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
18. *Loveday, O., Jover, J. and Echeverría, J.*, *Inorg. Chem.*, 2022, vol. 61, no. 32, p. 12526.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00921>
19. *Rozhkov, A.V., Katlenok, E.A., Zhmykhova, M.V., et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, vol. 10, no. 2, p. 493.
<https://doi.org/10.1039/D2QI02047E>
20. *Wedge, T.J. and Hawthorne, M.F.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, vol. 240, no. 1–2, p. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00259-X)
21. *Sivaev, I.B., Anufriev, S.A., and Shmalko, A.V.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2023, vol. 547, Art. 121339.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121339>
22. *Anufriev, S.A., Timofeev, S.V., Zhidkova, O.B., et al.*, *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 9, Art. 1251.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091251>
23. *Zhidkova, O.B., Druzina, A.A., Anufriev, S.A., et al.*, *Molbank*, 2022, vol. 2022, no. 1, Art. M1347.
<https://doi.org/10.3390/M1347>
24. *Zheng, Z., Jiang, W., Zinn, A.A., et al.*, *Inorg. Chem.*, 1995, vol. 34, no. 8, p. 2095.
<https://doi.org/10.1021/ic00112a023>
25. *Armarego, W.L.F. and Chai, C.L.L.*, *Purification of Laboratory Chemicals*, Burlington (MA, USA): Butterworth–Heinemann, 2009.
26. APEX2 and SAINT, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2014.
27. *Sheldrick, G.M.*, *Acta Cryst. C*, 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. *Bayer, M.J., Jalisatgi, S.S., Smart, B., et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 43, no. 14, p. 1854.
<https://doi.org/10.1002/anie.200352899>
29. *Zinn, A.A., Knobler, C.B., Harwell, D.E., and Hawthorne, M.F.*, *Inorg. Chem.*, 1999, vol. 38, no. 9, p. 2227. <https://doi.org/10.1021/ic9811244>
30. *Yang, X., Knobler, C.B., Zheng, Z., and Hawthorne, M.F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, vol. 116, no. 16, p. 7142.
<https://doi.org/10.1021/ja00095a018>
31. *Lee, H., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, vol. 40, no. 11, p. 2124.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W)
32. *Zheng, Z., Knobler, C.B., Mortimer, M.D., et al.*, *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, no. 5, p. 1235.
<https://doi.org/10.1021/ic951069o>
33. *Zheng, Z., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, no. 18, p. 5105.
<https://doi.org/10.1021/ja00123a012>
34. *Puga, A.V., Teixidor, F., Sillanpää, R., et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2009, vol. 15, no. 38, p. 9764.
<https://doi.org/10.1002/chem.200900926>
35. *Suponitsky, K.Yu., Anisimov, A.A., Anufriev, S.A., et al.*, *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 4, Art. 396.
<https://doi.org/10.3390/cryst11040396>
36. *Suponitsky, K.Yu., Anufriev, S.A., and Sivaev, I.B.*, *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 2, Art. 875.
<https://doi.org/10.3390/molecules28020875>
37. *Lu, Z., Vanga, M., Li, S., et al.*, *Dalton Trans.*, 2023, vol. 52, no. 13, p. 3964.
<https://doi.org/10.1039/D2DT03725D>

Synthesis of Halogen-Substituted [12]Mercuracarborands-4. Crystal Structure of $\{[(9,12-I_2-C_2B_{10}H_8-1,2'-Hg)_4]Cl\}Na(H_2O)_n$

K. Yu. Suponitskii^a, *, S. A. Anufriev^b, A. V. Shmal'ko^b, and I. B. Sivaev^b, **

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

^bNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: kirshik@yahoo.com

**e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

The reactions of the dilithium derivatives of 9,12-dihalogen-*ortho*-carboranes 1,2-Li₂-C₂B₁₀H₈-9,12-X₂ (X = Cl, Br, I) with mercury chloride HgCl₂ afford a number of complexes of the chloride ion with the halogen derivatives of [12]mercuracarborand-4: $\{[(9,12-X_2-C_2B_{10}H_8-1,2'-Hg)_4]Cl\}Na \cdot nH_2O$. The molecular crystal structure of the complex of the [12]mercuracarborand-4 octaiodine derivative with the chloride ion is determined by X-ray diffraction. The substituents at the periphery of the mercury-containing macrocycle are found to exert a substantial effect on the macrocycle geometry leading to the transition from the planar to butterfly conformation, whose geometry is predetermined by a set of intermolecular interactions in the crystal.

Keywords: *ortho*-carborane, halogen derivatives, mercury anticrowns, chloride complexes, X-ray diffraction

REFERENCES

1. Frankland, E., Philos. Trans., 1852, vol. 142, p. 417. <https://www.jstor.org/stable/108548>
2. Frankland, E., Ann., 1853, vol. 85, no. 3, p. 329. <https://doi.org/10.1002/jlac.18530850308>
3. Frankland, E. and Duppa, B.F., J. Chem. Soc., 1863, vol. 16, p. 415. <https://doi.org/10.1039/JS8631600415>
4. Frankland, E. and Duppa, B.F., Ann., 1864, vol. 130, no. 1, p. 104. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641300110>
5. Geier, D.A., King, P.G., Hooker, B.S., et al., Clin. Chim. Acta, 2015, vol. 444, p. 212. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2015.02.030>
6. Makarova, L.G. and Nesmeyanov, A.N., Methods of Elemento-organic Chemistry. Vol. 4. The Organic Compounds of Mercury, Amsterdam, 1967.
7. Kuz'mina, L.G. and Struchkov, Yu.T., Croat. Chem. Acta, 1984, vol. 57, no. 4, p. 701. <https://hrcak.srce.hr/194141>
8. Sivaev, I.B. and Stogniy, M. Yu., Russ. Chem. Bull., 2019, vol. 68, no. 2, p. 217. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2379-5>
9. Pearce, K.G., Dinoi, C., Schwamm, R.J., et al., Adv. Sci., 2023, vol. 10, no. 31, p. 2304765. <https://doi.org/10.1002/advs.202304765>
10. Larock, R.C., Angew. Chem. Int. Ed., 1978, vol. 17, no. 1, p. 27. <https://doi.org/10.1002/anie.197800271>
11. Taylor, T.J., Burrell, C.N., and Gabbai, F.P., Organometallics, 2007, vol. 26, no. 22, p. 5252. <https://doi.org/10.1021/om070125d>
12. Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M. Yu., and Timofeeva, T.V., Cryst. Growth Des., 2009, vol. 9, no. 1, p. 66. <https://doi.org/10.1021/cg8006603>
13. Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M. Yu., et al., Cryst. Growth Des., 2011, vol. 11, no. 9, p. 3964. <https://doi.org/10.1021/cg200547k>
14. Himmelspach, A., Zahres, M., and Finze, M., Inorg. Chem., 2011, vol. 50, no. 8, p. 3186. <https://doi.org/10.1021/ic200330d>
15. Shur, V.B. and Tikhonova, I.A., Russ. Chem. Bull., 2003, vol. 52, no. 12, p. 2539. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000019872.65342.9a>
16. Dolgushin, F.M. and Eremenko, I.L., Russ. Chem. Rev., 2021, vol. 90, no. 12, p. 1493. <https://doi.org/10.1070/rcr4998>
17. Avdeeva, V.V., Malinina, E.A., and Kuznetsov, N.T., Coord. Chem. Rev., 2022, vol. 469, p. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
18. Loveday, O., Jover, J., and Echeverria, J., Inorg. Chem., 2022, vol. 61, no. 32, p. 12526. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00921>
19. Rozhkov, A.V., Katlenok, E.A., Zhmykhova, M.V., et al., Inorg. Chem. Front., 2023, vol. 10, no. 2, p. 493. <https://doi.org/10.1039/D2QI02047E>
20. Wedge, T.J. and Hawthorne, M.F., Coord. Chem. Rev., 2003, vol. 240, nos. 1–2, p. 111. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00259-X)
21. Sivaev, I.B., Anufriev, S.A., and Shmalko, A.V., Inorg. Chim. Acta, 2023, vol. 547, p. 121339. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121339>
22. Anufriev, S.A., Timofeev, S.V., Zhidkova, O.B., et al., Crystals, 2022, vol. 12, no. 9, 1251. <https://doi.org/10.3390/cryst12091251>
23. Zhidkova, O.B., Druzina, A.A., Anufriev, S.A., et al., Molbank, 2022, vol. 2022, no. 1, p. M1347. <https://doi.org/10.3390/M1347>
24. Zheng, Z., Jiang, W., Zinn, A.A., et al., Inorg. Chem., 1995, vol. 34, no. 8, p. 2095. <https://doi.org/10.1021/ic00112a023>
25. Armarego, W.L.F. and Chai, C.L.L., Purification of Laboratory Chemicals, Burlington: Butterworth-Heinemann, 2009.

26. APEX2 and SAINT, Madison: Bruker AXS Inc., 2014.
27. *Sheldrick, G.M.*, Acta Cryst., Sect. C: Struct. Chem., 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. *Bayer, M.J., Jalisatgi, S.S., Smart, B., et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, vol. 43, no. 14, p. 1854.
<https://doi.org/10.1002/anie.200352899>
29. *Zinn, A.A., Knobler, C.B., Harwell, D.E., and Hawthorne, M.F.*, Inorg. Chem., 1999, vol. 38, no. 9, p. 2227. <https://doi.org/10.1021/ic9811244>
30. *Yang, X., Knobler, C.B., Zheng, Z., and Hawthorne, M.F.*, J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, no. 16, p. 7142.
<https://doi.org/10.1021/ja00095a018>
31. *Lee, H., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, vol. 40, no. 11, p. 2124.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W)
32. *Zheng, Z., Knobler, C.B., Mortimer, M.D., et al.*, Inorg. Chem., 1996, vol. 35, no. 5, p. 1235.
<https://doi.org/10.1021/ic951069o>
33. *Zheng, Z., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, J. Am. Chem. Soc., 1995, vol. 117, no. 18, p. 5105.
<https://doi.org/10.1021/ja00123a012>
34. *Puga, A.V., Teixidor, F., Sillanpaa, R., et al.*, Chem. Eur. J., 2009, vol. 15, no. 38, p. 9764.
<https://doi.org/10.1002/chem.200900926>
35. *Suponitsky, K.Yu., Anisimov, A.A., Anufriev, S.A., et al.*, Crystals, 2021, vol. 11, no. 4, p. 396.
<https://doi.org/10.3390/cryst11040396>
36. *Suponitsky, K.Yu., Anufriev, S.A., and Sivaev, I.B.*, Molecules, 2023, vol. 28, no. 2, p. 875.
<https://doi.org/10.3390/molecules28020875>
37. *Lu, Z., Vanga, M., Li, S., et al.*, Dalton Trans., 2023, vol. 52, no. 13, p. 3964.
<https://doi.org/10.1039/D2DT03725D>