

УДК 547.401;547.401

МЕТАЛЛОКАРБОРАНЫ

Л. И. Захаркин и В. Н. Калинин

Обобщены и систематизированы литературные данные по металлокарборанам. Особое внимание уделено методам их синтеза и структурам. Рассмотрены характерные отличия металлокарборанов с π -связанными карборанильными лигандами от их π -циклопентадиенильных аналогов.

Библиография — 134 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1207 |
| II. Номенклатура | 1208 |
| III. π -Комплексы на основе продуктов частичной деградации карборанов | 1208 |
| IV. Металлокарбораны, получаемые по реакции полиэдрического расширения | 1230 |
| V. Карборановые производные непереходных металлов | 1235 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Недавно возникла и интенсивно развивается новая область химии элементоорганических соединений — химия полиэдрических карборанов. Одним из наиболее интересных свойств этого класса соединений является способность карборанов или продуктов их частичной деградации вступать в реакции с производными переходных или непереходных металлов с образованием металлокарборанов, содержащих в одной или нескольких вершинах молекулы — полиэдра атомы металла. Как правило, переходные металлы связываются с карборановым фрагментом по π -типу, как это имеет место в их классических циклопентадиенильных производных. Связь непереходных металлов с атомами углерода и бора полиэдра описывается с общих позиций многоцентровых связей, основные принципы которых применительно к производным гидридов бора изложены в монографии Липскомба¹. Интенсивное развитие химии металлокарборанов, особенно за последние годы, побудило нас обратиться к написанию данного обзора, так как имеющиеся в литературе обзоры или устарели²⁻⁴, или отражают избранные работы отдельных групп авторов⁵⁻⁸.

В предлагаемом обзоре материал систематизирован по типам металлокарборанов. Сначала рассмотрены дикарбориллильные комплексы переходных металлов — наиболее обширный класс металлокарборанов. Затем изложены вопросы, связанные с металлокарборанами на основе π -моно- и π -гетерокарбориллильных лигандов, изоэлектронных π -дикарборилльному лиганду. Далее следует рассмотрение металлокарборанов, содержащих переходный металл (в подавляющем большинстве случаев — кобальт) и π -связанные лиганды из низших карборанов. Последующее изложение касается металлокарборанов, полученных по реакции полиэдрического расширения. В последней главе рассмотрены металлокарбораны, содержащие в молекуле полиэдра непереходный металл.

Особое внимание в обзоре уделено методам синтеза и структурам

металлокарборанов, освещены также их наиболее интересные физико-химические характеристики. В обзоре представлены все работы за 1965—1972 г. (и частично 1973 г.).

II. НОМЕНКЛАТУРА

Номенклатура в области металлокарборанов является довольно сложной проблемой в связи с разнообразием карборановых систем, выступающих в роли лигандов, а также непрерывным появлением новых производных, названия которых не укладываются в правила ЮПАК⁹. Поэтому, наряду с принятой, мы будем пользоваться широко применяемой в литературе тривиальной номенклатурой, что значительно упрощает рассмотрение вопроса и в большей степени соответствует литературным данным. Преимущество такого подхода к проблеме заключается также в значительном сокращении названий рассматриваемых соединений. Например, соединение $[(B_9C_2H_{11})_2Cr]-Cs^+$ вместо принятого ЮПАК названия «цезий-3,3'-коммо-бис(нонагидро-1,2-дикарба-3-хромат-кклозо-додекаборат)» будет называться «цезиевая соль бис(дикарболлил)хрома». Отметим, что в номенклатуре ЮПАК термины «коммо» и «кклозо» обозначают замкнутую полиэдрическую систему, а термин «нидо» — структуры, содержащие открытые плоскости или мостиковые В—Н—В-связи. Наличие углеродного атома в полиэдре обозначается термином «карба», а их количество префиксами моно-, ди- и т. д. Количество атомов бора обозначается, соответственно, моно-, ди- и т. д. «бора». Один из наиболее широко исследованных ионов, используемый в качестве π -лиганда, $B_9C_2H_{11}^{2-}$, получил название «дикарболлид», а изоэлектронные ему ионы $B_{10}CH_{11}^{3-}$, $B_9CPH_{10}^{2-}$ и $B_9CAsH_{10}^{2-}$ — «карболлид», «фосфакарболлид» и «арсакарболлид», соответственно. Цифры перед формулой π -лиганда обозначают положение углеродных атомов или углерода и элемента (фосфор, мышьяк) в карборановом фрагменте. Например, в 1,2- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ углеродные атомы находятся в 1 и 2 положениях дикарболлильного лиганда, а в 1,7- $B_9CPH_{10}^{2-}$ атом углерода в 1 и атом фосфора в 7 положениях фосфакарболлильного лиганда. Цифра в скобках перед названием лиганда обозначает положение в полиэдре, которое занимает металл.

III. π -КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ЧАСТИЧНОЙ ДЕГРАДАЦИИ КАРБОРАНОВ

1. Дикарболлильные комплексы переходных металлов

Икосаэдрические карбораны $B_{10}H_{10}C_2H_2$ взаимодействуют с нуклеофильными реагентами типа алколюлятов щелочных металлов^{10–12} и аминов^{13, 14}. При этом происходит удаление атома бора из 3 положения *о*- и *т*-карборановых ядер и образование анионов дикарбаундекабората $B_9C_2H_{12}^-$. Как впервые показали Хоторн с сотр.^{15, 16}, анионы дикарбаундекаборатов являются кислотами, при обработке гидридом натрия отщепляют протон и дают дикарболлид-ион $B_9C_2H_{11}^{2-}$. Значение pK_a аниона дикарбаундекабората определено в работах^{17, 18} и составляет 21,3. Для генерации дикарболлид-иона в некоторых случаях применяли бутиллитий¹⁹. Показано, что в сильно щелочной среде существует равновесие между анионом дикарбаундекабората и дикарболлид-ионом¹⁶; это было использовано для получения комплексов переходных металлов в водной среде. Ионы (3)-1,2- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ и (3)-1,7- $B_9CPH_{10}^{2-}$ изоэлектронны гипотетическому $B_{11}H_{11}^{4-}$ -иону. Ниже приведена структурная схема получения дикарболлид-ионов (рис. 1). Как видно из рис. 1, дикарбол-

лид-ион представляет собой фрагмент икосаэдра и состоит из девяти ВН- и двух СН-единиц. В (3)-1,2- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ -ионе атомы углерода являются смежными, в (3)-1,7- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ — разделены атомом бора. Согласно квантовомеханическому описанию дикарболлид-иона¹⁶, от пяти атомов пентагональной плоскости (B_5C_2) к вакантному вершинному положению направлены пять атомных орбиталей предпочтительно sp^3 -гибридизации, на которых размещены шесть электронов. Комбинация этих атомных орбиталей приводит к одной сильно связывающей a_1 -орбитали, двум

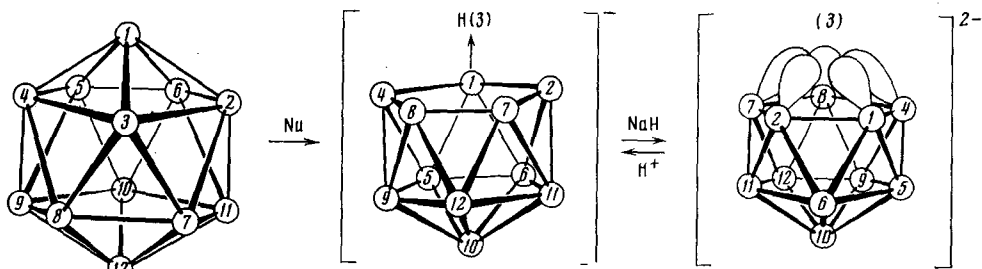
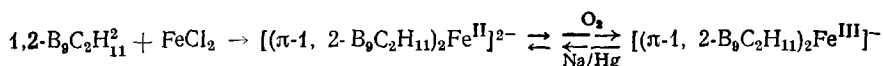


Рис. 1

вырожденным связывающим e_1 -орбиталям и двум сильно разрыхляющим e_2 -орбиталям. Шесть электронов заполняют a_1 - и обе e_1 -орбитали. При реакции дикарболлид-иона с солями переходных металлов образуются дикарболлильные комплексы общего типа $(\pi-B_9C_2H_{11})_2M$. Если же реакция проводится в присутствии циклопентадиенид-иона, то в некоторых случаях наблюдается образование комплексов типа $(\pi-C_5H_5)M(\pi-B_9C_2H_{11})$. Рассмотрим дикарболлильные комплексы по группам переходных металлов.

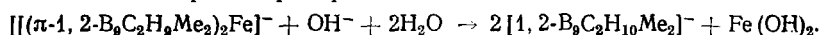
А. Группа железа

В группе железа (Fe, Ru, Os) дикарболлильные комплексы получены только для железа. Они были первыми примерами металлокарборанов, в которых осуществляется π -связывание переходного металла с карборановым фрагментом^{15, 20}. Хоторн с сотр.^{15, 16} нашли, что 1,2-дикарболлид-ион реагирует с хлористым железом в тетрагидрофуране (ТГФ) с образованием дианиона бис-(дикарболлил)железа $[(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Fe^{II}]^{2-}$, в котором атом железа находится в формальной степени окисления (ФСО) 2+. Этот ион легко окисляется кислородом воздуха до $[(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Fe^{III}]^-$ — аналога феррициний-иона. Структура дикарболлильных комплексов железа приведена на рис. 2. Опубликована подробная методика их синтеза в водной среде²¹. Комплексы Fe^{II} предпочтительно получать восстановлением амальгамой натрия соответствующих комплексов Fe^{III} :



Получены комплексы на основе С,С'-диметил- и С-фенил-1,2-дикарболлид-ионов¹⁶. Недавно предложен метод получения дикарболлильных комплексов железа через диталлиевое производное 1,2-дикарболлида²². Ион бис-(дикарболлил)железа (III) устойчив к действию сильных кислот и щелочей и термически стабилен до 300°, однако соответствующие С,С'-диметил- и С-фенилпроизводные разлагаются в

водном щелочном растворе при кипении по схеме:



Подобно ферроцену, комплексы Fe^{II} имеют d^6 -конфигурацию и являются диамагнитными, тогда как комплексы Fe^{III} парамагнитны. При обработке смеси $C_5H_5^-$ и $1,2-B_9C_2H_{11}^{2-}$ -ионов хлористым железом

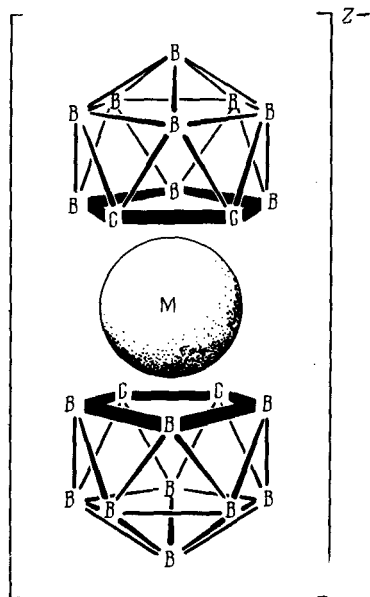


Рис. 2

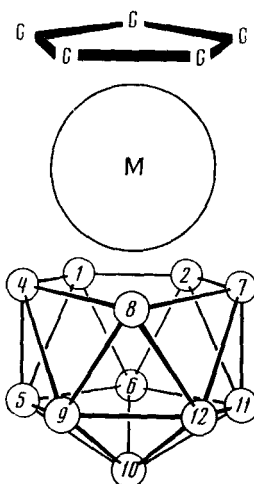
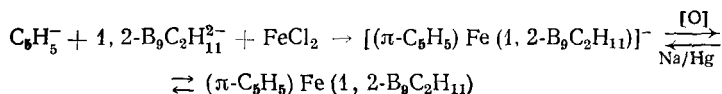
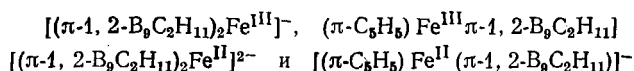


Рис. 3

в ТГФ получены с незначительным выходом π -циклопентадиенил- π -дикарболлилжелезные комплексы с атомом Fe в ФСО 2+ и 3+:



Недавно предложен удобный метод синтеза нейтрального комплекса $(\pi-C_5H_5)Fe(1,2-B_9C_2H_{11})$ (в среде метанола) с выходом, превышающим 50%²³. Была определена структура π -циклопентадиенил- π -дикарболлилжелеза (III)²⁴, которая подтвердила сэндвичевый тип связывания в этом комплексе (рис. 3). Интересно, что расстояния от атома железа до углеродных атомов циклопентадиенильного кольца и до атомов углерода и бора в пентагональной плоскости дикарболлильного лиганда одинаковы и составляют примерно 2,07 Å. В спектрах ЭПР всех дикарболлильных комплексов Fe^{III} наблюдалось наличие неспаренного электрона²⁵. Экспериментально определенные эффективные магнитные моменты Fe^{III} -комплексов²⁶ оказались в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными²⁷. Исследования Мёссбауэровских спектров комплексов:



показали^{28, 29}, что значения параметров квадрупольного расщепления в них аналогичны значениям для соответствующих бис-циклопентадиенильных производных, хотя и несколько превышают последние. При-

чиной этого является большая s -электронная плотность на атоме железа в дикарболлильных комплексах, чем в цикlopентадиенильных, что говорит о более эффективном удалении от металла d -электронов в первом случае вследствие их π -связывания.

В S -замещенных производных остаток *бис*-(1,2-дикарболлил)железа (II)²⁻ проявляет сильные электронодонорные свойства как по индукционному механизму ($\sigma_i = -0,27 \div -0,43$), так и по механизму сопряжения ($\sigma_R = -0,15 \div -0,22$), превышающие электронодонорные свойства ферроценильной группы³⁰. В работе¹⁶ приведены данные ¹H и ⁵¹V ЯМР-спектров и окислительно-восстановительные потенциалы дикарболлильных комплексов железа. Последние представлены в табл. 1.

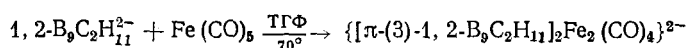
ТАБЛИЦА 1

Потенциалы восстановления π -(3)-1, 2-дикарболлилжелезных(III) комплексов в 50%-ном водном ацетоне

| Соединение | $E_{1/2}$ (мВ) для $M^{III} + e^- \rightarrow M^{II}$ | Соединение | $E_{1/2}$ (мВ) для $M^{III} + e^- \rightarrow M^{II}$ |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|---|
| $Me_4N[(1, 2-B_9C_2H_{11})_2Fe]$ | -0,424 | $Me_4N[(1, 2-B_9C_2H_{10}Ph)_2Fe]$ | -0,464 |
| $Me_4N[(1, 2-B_9C_2H_9Me_2)_2Fe]$ | -0,538 | $(C_5H_5)Fe(1, 2-B_9C_2H_{11})$ | -0,080 |

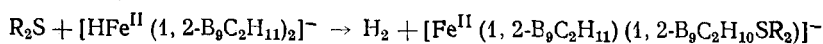
Необходимо отметить более высокую термическую стабильность и большую устойчивость к действию кислот и оснований дикарболлильных комплексов железа по сравнению с их цикlopентадиенильными аналогами — ферроценом и феррициний-ионом. В отличие от ферроцена, дикарболлильные комплексы Fe^{II} быстро окисляются в комплексы Fe^{III} , которые в данном случае являются более устойчивыми.

При обработке 1,2-дикарболлид-иона избытком пентакарбонила железа получен димерный карбонильный продукт с π -дикарболлильными лигандами³¹:



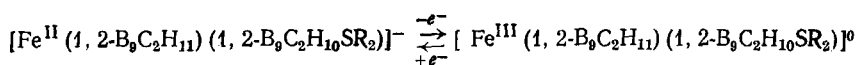
Комплекс в твердом состоянии в виде тетраметиламмониевой соли медленно разлагается на воздухе, в растворе ацетона или ацетонитрила разложение протекает быстро. Первоначально предложенное строение димера в виде *транс*-продукта³¹ не подтвердилось, и было показано, что так же как, и $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, дианион μ -карбонил-*бис*- $[\pi(3)-1, 2$ -дикарболлилжелеза] имеет *цис*-конфигурацию³².

Химия дикарболлильных комплексов железа исследована в незначительной степени. Установлено, что в сильно кислой среде (конц. HCl, HClO₄—CH₃OH) $[(\pi-1, 2-B_9C_2H_{11})_2Fe^{III}]^{2-}$, аналог ферроцена, протонируется³³, но в ПМР-спектре $[(\pi-1, 2-B_9C_2H_{11})_2Fe^{III}]^-$ в сильном поле не наблюдается сигнала водорода, характерного для протонированной формы ферроцена $(C_5H_5)_2FeH^+$. Появление в ИК-спектре $[(1, 2-B_9C_2H_{11})_2FeH]^-$ полосы при 1835 см⁻¹ в равной степени может свидетельствовать как о наличии связи Fe—H, так и мостиковых B—H—B-связей. Поэтому имеющиеся данные не позволяют сделать выбор между этими двумя альтернативными схемами³³. Показано, что протонированная форма *бис*-(1,2-дикарболлил)-железа (II) гладко взаимодействует с диалкилсульфидами с выделением водорода и образованием B -замещенных продуктов³³:



Последние легко окисляются с образованием нейтральных устойчивых

парамагнитных комплексов Fe^{III} . Возможно и обратное восстановление.



При пропускании хлористого водорода в суспензию $[(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Fe}^{\text{III}}]\text{-Cs}^+$ в диэтилсульфиде наряду с монозамещенным продуктом с незначительным выходом выделен и дизамещенный комплекс $\text{Fe}^{\text{II}}(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}\text{SEt}_2)_2$, химическое окисление которого привело к

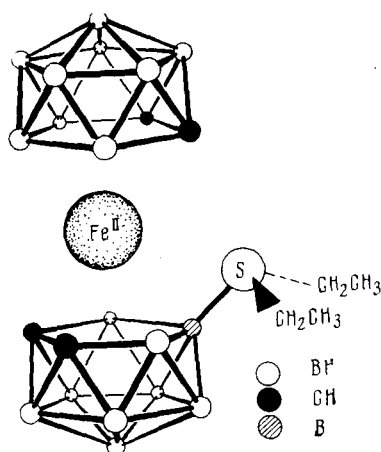


Рис. 4

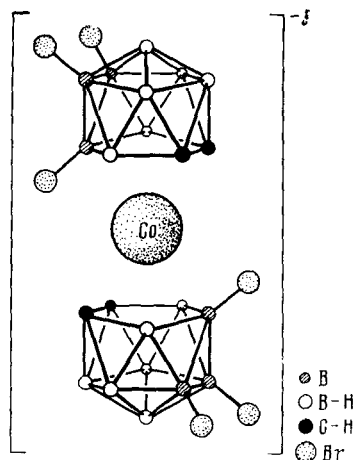
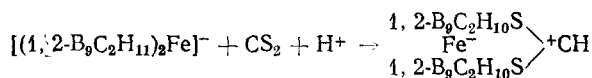


Рис. 5

первому представителю катионных бис-(дикарболлил)металлатов — комплексу $[(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}\text{SEt}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}]^+ \text{ } ^{33}$. Механизм замещения у атома бора в дикарболлильном лиганде рассматривается как кислотно-катализируемое нуклеофильное замещение, при котором роль протона заключается в удалении атома водорода, обладающего наибольшим гидридным характером в лиганде, с последующей атакой этого положения нуклеофилом. На основании данных ^1H и ^{11}B спектров ЯМР установлена структура борзамещенных комплексов, один из примеров которых приведен на рис. 4.

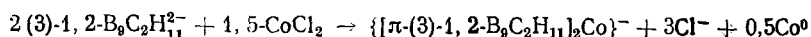
При пропускании хлористого водорода в суспензию $[(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Fe}^{\text{III}}]\text{-K}^+$ в CS_2 в присутствии AlCl_3 образуется мостиковый дикарболлильный комплекс с электродефицитным углеродным атомом 34 :



Б. Группа кобальта

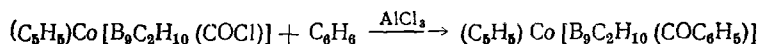
Из группы кобальта (Co, Rh, Ir) известны дикарболлильные комплексы только для кобальта.

При реакции 1,2-дикарболлид-иона с хлористым кобальтом с высоким выходом образуется анион бис-(1,2-дикарболлил)кобальта с атомом Co в ФСО $3+^{16, 35}$, являющийся аналогом кобальтициний-иона:



Аналогично получен комплекс с ионом $(3)-1,7-B_9C_2H_{11}^{2-} - \{[\pi-(3)-1,7-B_9C_2H_{11}]_2Co\}^-$. При взаимодействии $CoCl_2$ со смесью $C_5H_5^-$ и 1,2- или 1,7- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ -ионов образуются нейтральные π -циклопентадиенил- π -(3)-дикарболлилкобальтовые комплексы^{16, 35}.

Недавно предложены усовершенствованные методики синтеза $(\pi-C_5H_5)Co(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})$ ^{23, 36}. Дикарболлильные комплексы кобальта могут быть получены через диталлийдикарболлид²². Рентгеноструктурный анализ цезиевой соли *бис*-[(3)-1,7-дикарболлил]кобальта (III)³⁷ подтвердил общий тип структуры, приведенный на рис. 2. Получен ряд π -циклопентадиенил- π -С-замещенных-1,2-дикарболлилкобальтовых комплексов^{16, 38}, из которых наибольший интерес представляет $(C_5H_5)Co^{III}[B_9C_2H_{10}(CH_2OH)]$. При действии CrO_3 на этот комплекс синтезированы С-формильное и С-карбоксильное производные³⁸. Необычным в этом случае является более легкое окисление CH_2OH -группы в CHO -группу, чем окисление последней в $COOH$ -группу. Из кислоты получен хлорангидрид, который вступает в реакцию Фриделя — Крафта с бензолом в присутствии $AlCl_3$, давая кетон:

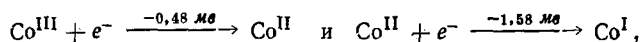


Значение pK_a кислоты $(C_5H_5)Co[B_9C_2H_{10}(COOH)]$ в 50%-ном этаноле равно 3,54³⁸.

Выделить дикарболлильные комплексы Co^{II} не удастся. Это говорит о том, что первоначально образующиеся комплексы Co^{II} быстро окисляются хлористым кобальтом с образованием очень стабильных солей *бис*-(дикарболлил)кобальта (III), имеющих d^8 -конфигурацию. Однако в пользу существования комплексов Co^{II} свидетельствуют данные по окислительно-восстановительным потенциалам, полученные методами полярографии и циклической вольт-амперометрии и указывающие на протекание одноэлектронного восстановления *бис*-(дикарболлил)кобальта (III) и его С-замещенных, т. е. на переход $d^8 \rightarrow d^7$ или $M^{III} + e^- \rightarrow M^{II}$.

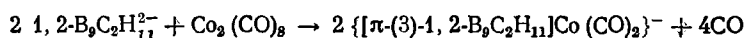
В случае незамещенного комплекса наблюдается обратимая одноэлектронная волна окисления M^{III} при +1,57 мВ, на основании чего предположено существование дикарболлильного комплекса с атомом Со в ФСО 4+¹⁶. Тщательное электрохимическое исследование дикарболлильных комплексов кобальта привело к заключению, что дикарболлильный лиганд стабилизирует металл как в высшем, так и в низшем окислительном состояниях, и для $(\pi-C_5H_5)Co(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})$ и $\{[\pi-1,2-B_9C_2H_{11}]_2Co\}^-$, наряду с $M^{III} + e^- \rightarrow M^{II}$, наблюдается переход $M^{II} + e^- \rightarrow M^I$ при -2,11 и -2,24 мВ, соответственно³⁹.

Бромированием рубидиевой соли $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]^-$ в уксусной кислоте получено гексабромпроизводное¹⁶, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа⁴⁰ (рис. 5), в каждом π -лиганде находятся три атома галогена. Это соединение интересно в том отношении, что для него две одноэлектронные волны восстановления, отвечающие процессам:



сдвинуты в сильно положительную область потенциалов и наглядно подтверждают возможность существования π -связанных d^8 -комплексов кобальта¹⁶.

С дикобальтоктакарбонилем 1,2-дикарболлид-ион образует π -дикарболлилдикарбонилкобальт, который легко окисляется³⁰:



При синтезе дикарболлильных комплексов в сильно щелочной среде возможна дальнейшая деградация дикарболлильного лиганда в комплексе с удалением ВН-единицы. В этом случае образуется бидентатный π -связывающий лиганд $B_8C_2H_{10}^{4-}$, получивший название (3,6)-1,2-дикарбанастид-иона, взаимодействие которого с избытком соли переход-

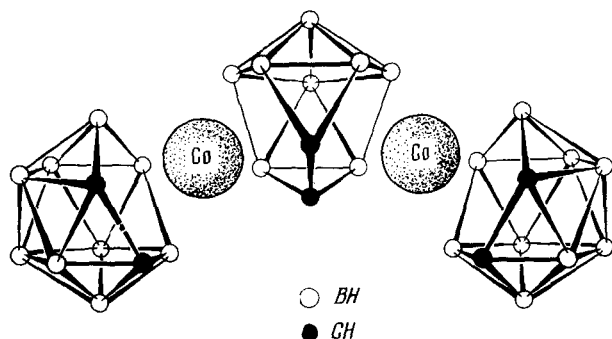


Рис. 6

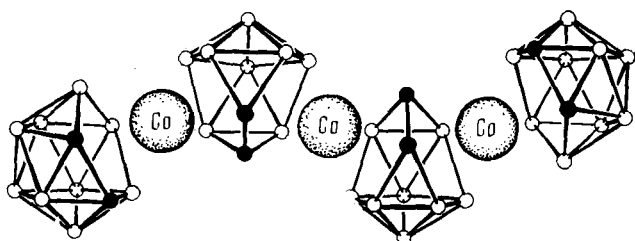
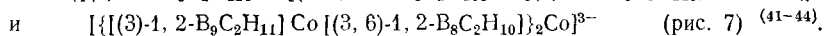
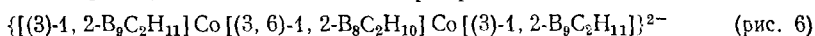


Рис. 7

ного металла и π -лигандов приводит к ди- и триметаллическим производным. Так, $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]^-$ в сильно щелочной среде под действием $CoCl_2$ и $1,2-B_9C_2H_{11}^{2-}$ -ионов превращается в



$(C_5H_5)Co(1,2-B_9C_2H_{11})$ реагирует с $CoCl_2$ и $C_5H_5^-$ в присутствии спиртовой щелочи с образованием $[(C_5H_5)Co]_2[(3,6)-B_8C_2H_{10}]$ (рис. 8) и $\{(C_5H_5)Co[(3,6)-1,2-B_9C_2H_{10}]\}_2Co$ (рис. 9)³⁶. В работе⁴⁵ сняты ^{11}B ЯМР-спектры (при 70,6 МГц) иона $\eta[\pi-(3)-1,2-B_9C_2H_{11}]_2Co^-$ и его В-дейтерированных и галогенированных производных и выполнено отнесение сигналов в спектре к соответствующим атомам бора лиганда. На основании ^{59}Co спектров ЯКР в $Cs(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Co$ Харрис⁴⁶ пришел к выводу, что π -дикарболлил и π -циклопентадиенил практически неразличимы в связывании с Co^{III} и Fe^{II} , а атомы бора в дикарболлильном лиганде по донорной силе близки к углеродным атомам. Однако в дальнейшем это положение было пересмотрено²⁸.

Как заместитель, связанный через углеродные атомы лиганда, бис-(дикарболлил)кобальт является слабым электроакцептором по индукционному механизму ($\sigma_i = -0,01 \div -0,06$) и донором средней силы по механизму сопряжения ($\sigma_R = -0,07 \div -0,12$)³⁰. Замена одной дикарболлильной группы на циклопентадиенильную увеличивает акцеп-

торную силу комплекса по индукционному механизму ($\sigma_i=0,21$), но практически не изменяет резонансную донорную составляющую ($\sigma_R=-0,10$). Способность бис-(дикарболлильного) комплекса вступать в сопряжение с π -заместителями подтверждена электронными спектрами бис-(С-алкенилдикарболлил) кобальта ⁴⁷.

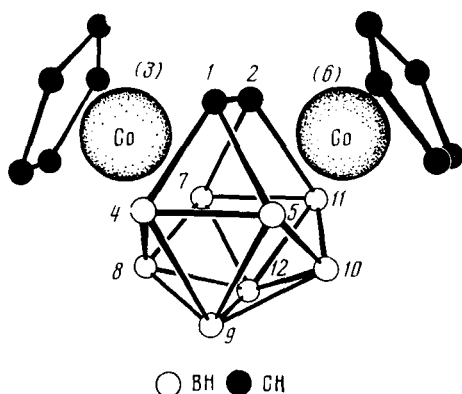


Рис. 8

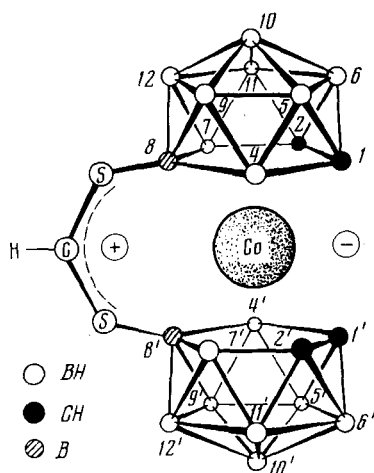


Рис. 10

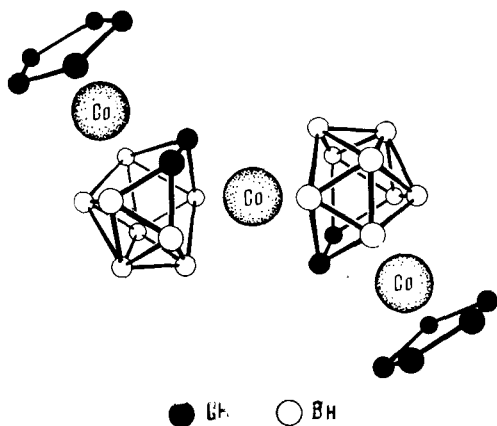


Рис. 9

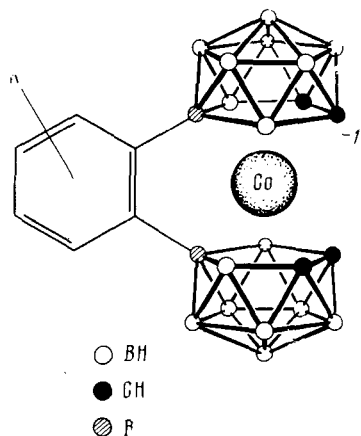
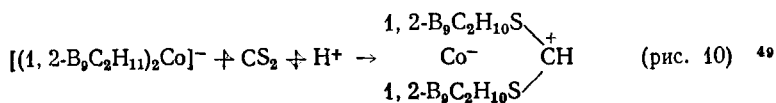
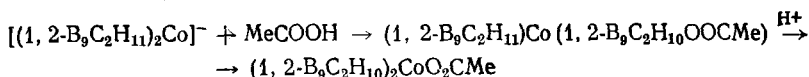


Рис. 11

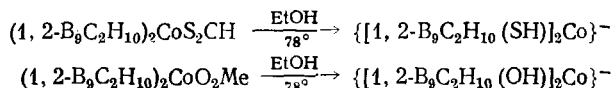
При попытке алкилирования бис-(дикарболлил)кобальта (III) в условиях реакции Фриделя — Крафта Френсис и Хоторн ^{41, 48} обнаружили интересную реакцию образования мостикового производного дикарболлильного комплекса с электронодефицитным углеродным атомом. При пропускании хлористого водорода в суспензию бис-(дикарболлил)кобальта и AlCl_3 в CS_2 между дикарболлильными лигандами образуется мостик $-\text{S}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{S}-$, связанный с атомами бора лигандов:



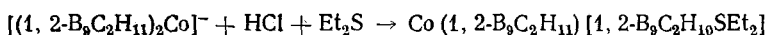
Аналогично из $\{[(3)-1,7-B_9C_2H_{11}]_2Co\}^-$ получен комплекс $(1,7-B_9C_2H_{10})_2CoS_2CH$. Реакция образования мостика с электронодефицитным углеродным атомом протекает и в смеси уксусная кислота — уксусный ангидрид в присутствии $HClO_4$ в качестве катализатора:



Карбониевые ионные центры в $(1,2-B_9C_2H_{10})_2CoS_2CH$ и $(1,2-B_9C_2H_{10})_2CoO_2CMe$ малоактивны по отношению к протонным растворителям, по-видимому, вследствие близости отрицательного заряда на гетероатомах. Раствор $NaBH_4$ в этаноле восстанавливает $(1,2-B_9C_2H_{10})_2CoS_2CH$ в $[(1,2-B_9C_2H_{10})_2CoS_2CH_2]^-$ с количественным выходом. Кипящий водный этанол гидролизует мостиковые производные:

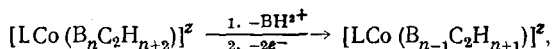


Подобно *бис*-(дикарболлил)железу (II), *бис*-(дикарболлил)кобальт (III) вступает в реакцию кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения в диэтилсульфиде, приводящую к нейтральному продукту³³:



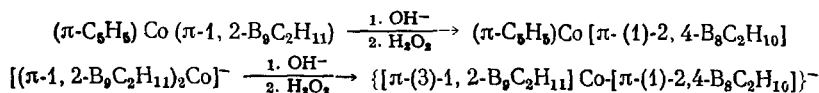
При обработке водного раствора $K(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co$ борфторидом фенилдиазония вместо ожидаемых продуктов сочетания или арилирования наблюдается обмен катионами и образование фенилдиазониевой соли *бис*-(дикарболлил)кобальта $(PhN_2)^+[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]^-$ ⁵⁰. При комнатной температуре соль нерастворима в бензоле, но при нагревании выше 60° наблюдается полное ее растворение с выделением газа и образованием бифенила и продукта сочетания, структура которого изображена на рис. 11. Разложением фенилдиазониевой соли в толуоле и толилдиазониевой соли в бензоле получены продукты сочетания, содержащие толильную и фенильную группы, соответственно, и метилбифенил, т. е. арильная группа из диазониевого катиона не входит в состав комплекса. На основании этих данных предложена следующая реакционная схема (рис. 12).

Комплексы $(\pi-C_5H_5)Co(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})$ и $\{(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Co\}^-$ послужили исходными материалами для получения новых металлокарборанов, содержащих на один и два атома бора меньше, чем в исходных металлокарборанах^{51, 52}. Реакция получила название «реакции полимерического сужения». Общее уравнение реакции имеет вид:



где для $L=C_5H_5^-$ $z=0$, а для $L=(3)-1,2-B_9C_2H_{11}^{2-}$ $z=-1$.

При основной деградации комплексов с последующим окислением продуктов перекисью водорода образуется новый металлокарборан, содержащий в качестве одного из лигандов $\pi-(1)-2,4-B_8C_2H_{10}^{2-}$ -ион (рис. 13):



Последний комплекс образует с пиридином внутреннюю соль состава

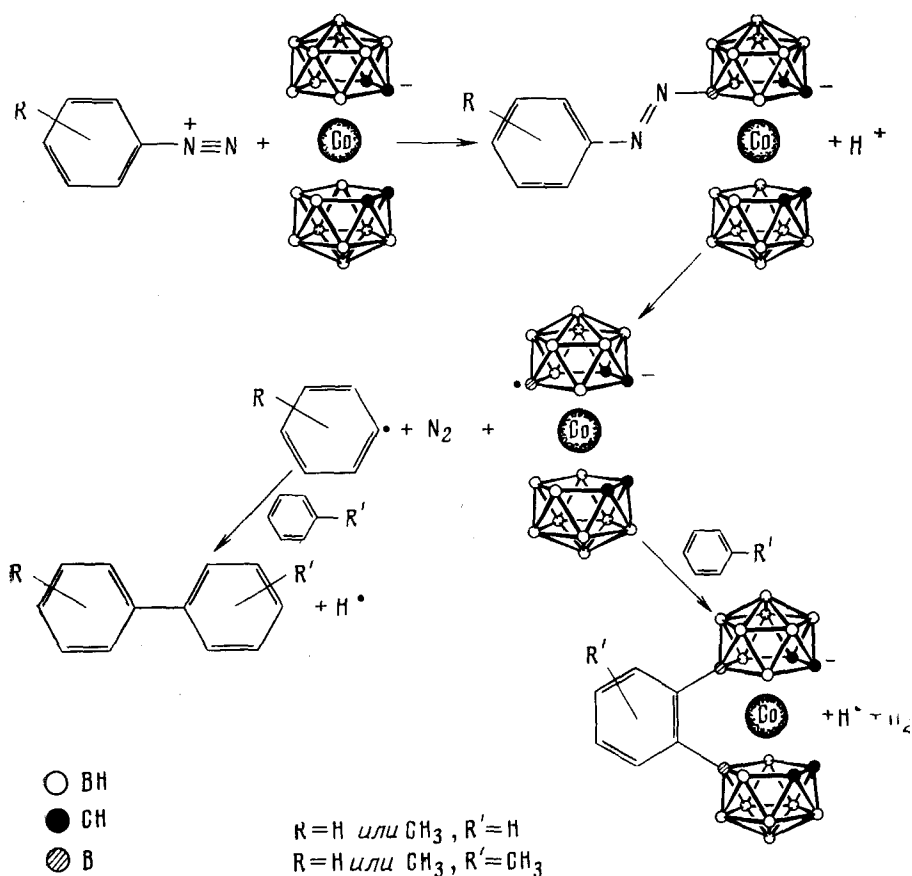


Рис. 12

$[\pi-(3)-1,2-\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{11}]\text{Co}[\pi-(1)-2,4-\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{51}$, в которой, по данным рентгеноструктурного анализа^{53, 54}, оиевый атом азота связан с атомом бора $\pi-(1)-2,4-\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ -лиганда. При окислении комплексов, содержащих (1)-2,4- $\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ лиганд, хлорным железом в кипящем этаноле наблюдается дальнейшая их деградация. В случае циклопентадиенилсодержащего комплекса в этих условиях в качестве основного продукта образуется нидо-металлокарборан. Подобно нейтральным нидокарборанам $\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{12}$ ⁵⁵⁻⁵⁷, нидо-металлокарборан $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11})$ при нагревании до 70° медленно отщепляет водород и превращается в клозо-металлокарборан с $\pi-(2)-6,7-\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9$ -лигандом. Однако, при 70° $\pi-(2)-6,7-\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9$ -лиганд в комплексе перегруппировывается в $\pi-(2)-1,6-\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9$. Дальнейшая перегруппировка в 1,10-изомер требует температуры 150° .

Изложенная последовательность реакций приведена на схеме (рис. 14). Аналогичным образом из $\{[\pi-(3)-1,2-\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{11}]\text{Co}[\pi-(1)-2,4-\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}]\}$ - получен комплекс $\{[\pi-(3)-1,2-\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{11}]\text{Co}[\pi-(2)-1,6-\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9]\}$ - (рис. 15).

Интересным свойством π -циклопентадиенил- $\pi-(3)-1,2$ -дикарболлил-кобальта и его C, C' -диметильного производного является способность претерпевать газофазную перегруппировку при $400-700^\circ$ с образовани-

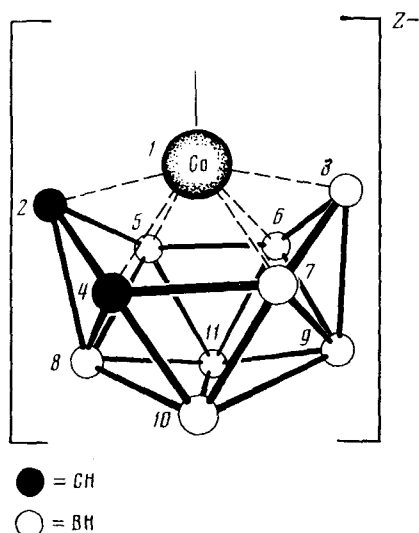


Рис. 13

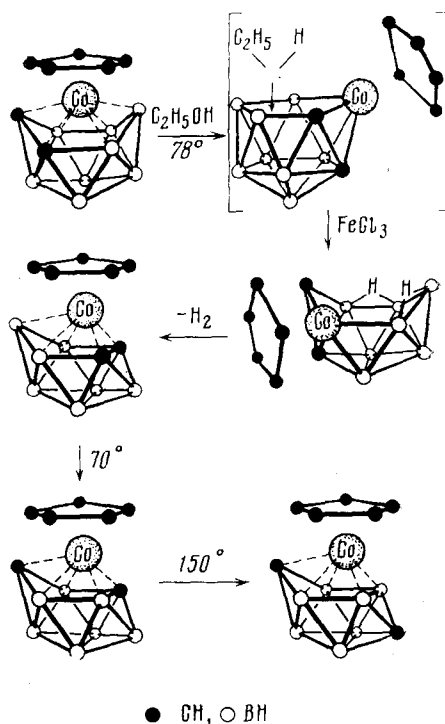


Рис. 14

ем изомерных комплексов, отличающихся расположением углеродных атомов в дикарболлильном лиганде⁵⁸ (рис. 16). При этом ни в одном из полученных изомеров не сохраняется смежное расположение атомов углерода в лиганде. Поэтому можно предположить, что для изомеризации металлокарборанов, как и в случае карборанов⁴, движущей силой перегруппировки является взаимное отталкивание углеродных атомов, являющихся наиболее электроположительными центрами в молекуле.

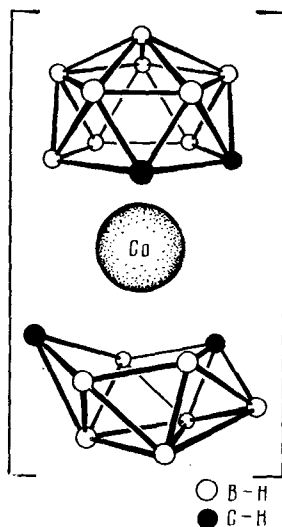


Рис. 15

В. Группа никеля

В группе никеля (Ni, Pd, Pt) известны дикарболлильные производные всех металлов. Реакцией (3)-1,2-дикарболлид-иона с солями двухвалентного никеля в ТГФ или сильно щелочной среде получен парамагнитный комплекс d^8 -конфигурации $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{II}]^{2-}$, который крайне легко окисляется в комплекс Ni^{III} , имеющий d^7 -конфигурацию^{18, 59}. Окисление хлорным железом комплекса Ni^{III} приводит к нейтральному диамагнитному комплексу $(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{IV}$ с d^6 -конфигурацией. Аналогично получены никелевые комплексы с (3)-1,7- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ -лигандом и атомом Ni в ФСО 2+, 3+ и 4+¹⁸.

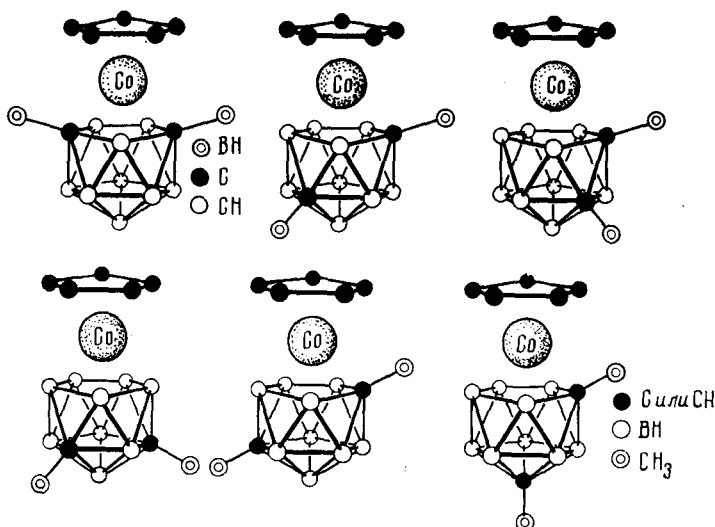


Рис. 16

Дикарболлильные комплексы никеля имеют характерные структурные особенности в зависимости от ФСО металла.

Комплексы Ni^{II} имеют искаженную сэндвичевую структуру с лигандами, сдвинутыми друг относительно друга в противоположные стороны

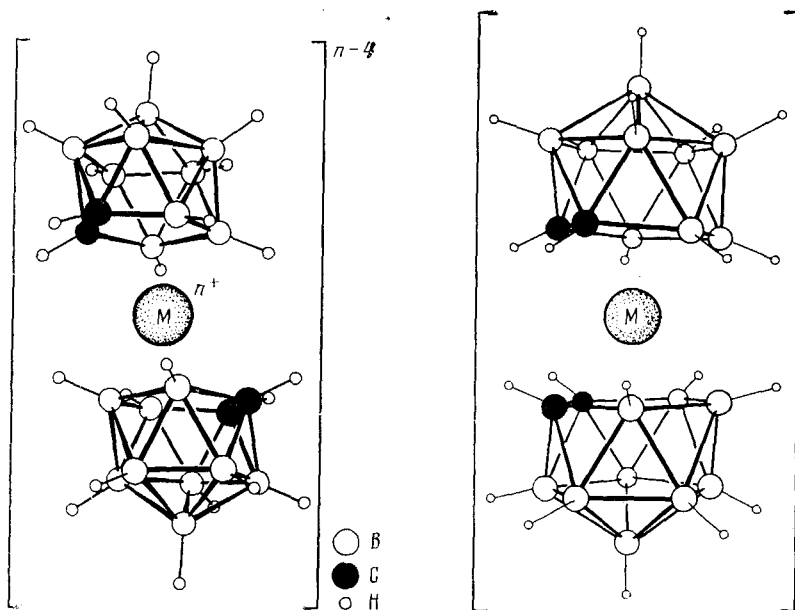


Рис. 17

Рис. 18

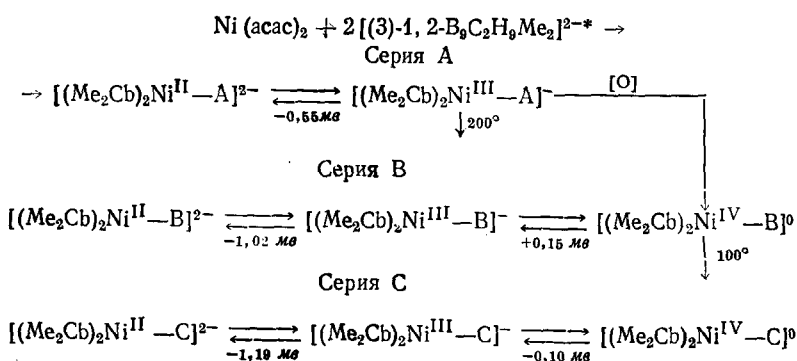
(рис. 17) ⁶⁰. Комплексы Ni^{III} имеют нормальную сэндвичевую структуру (рис. 2), тогда как для Ni^{IV} характерна цисоидная сэндвичевая конфигурация, в которой оба углеродных атома каждого лиганда расположены по одну сторону молекулы (рис. 18) ⁶¹. Это обуславливает наличие у $(1,2-B_5C_2H_{11})_2Ni^{IV}$ значительного дипольного момента, равного, на-

пример 6,16 *D* в циклогексане. Вследствие высокого положительного заряда на атоме металла (4+) *бис*-(дикарболлил)никель (IV) является сильным электрооакцепторным заместителем ($\sigma_i = 0,50 \div 0,65$)³⁰. Получены комплексы с *C*-метил- и *C*-фенил-1,2-дикарболлильными лигандами⁶². В этом случае наблюдается существование энантиомеров, вследствие чего возможны три изомера: *мезо*-изомер и *dl*-рацемат. Подтверждением этому служат спектры ЯМР ¹⁹F *p*- и *m*-фторфенилзамещенных комплексов Ni^{IV}, в которых присутствуют два сигнала фтора, отвечающих *мезо*-форме и *dl*-рацемату³⁰.

Комплекс $(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{IV}$ легко восстанавливается в $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{III}]^-$ «жесткими» льюисовскими основаниями, при этом в небольшой степени наблюдается деградация комплекса⁶¹. Интересным свойством $(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{IV}$ является значительная кислотность СН-связей в дикарболлильном лиганде, о чем свидетельствует легко протекающий дейтерообмен с D₂O в щелочной среде, тогда как в кислых условиях (D₂SO₄ в DOAc) дейтерообмен протекает медленно и затрагивает только ВН-связи лиганда. «Мягкие» льюисовские основания, например, (Cl⁻, Br⁻, SCN⁻) с $(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{IV}$ дают 1:1 аддукты, которые могут быть выделены в кристаллическом виде. Такие же аддукты получены с конденсированными ароматическими углеводородами — пиреном, нафталином, фенантроном и ароматическими *n*-основаниями типа диметиланилина⁶¹.

На примере *C*, *C'*-дизамещенных дикарболлильных комплексов никеля можно наблюдать характерные для металлокарборанов молекулярные перегруппировки. При этом возможно существование трех изомерных серий соединений: ^{62–64} серия А — соединения со смежными атомами углерода в связывающей поверхности обоих лигандов; серия В — соединения со смежными атомами углерода в обоих лигандах, но в одном из лигандов один углеродный атом смещен внутрь лиганда, так что в его связывающей плоскости находятся четыре атома бора и один атом углерода; серия С — соединения со смежными атомами углерода в обоих лигандах и (В₄С) связывающими поверхностями.

Превращения серии А в серии В и С являются необратимыми процессами. Ниже приведены реакционная последовательность и электрохимические характеристики превращений *бис*-(*C*, *C'*-диметилдикарболлил) никелевой системы:

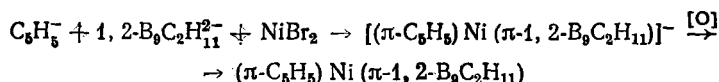


На рис. 19 приведена структура *бис*-(*C*, *C'*-диметил-1,2-дикарболлил)-никеля (IV) с одним изомеризованным лигандом.

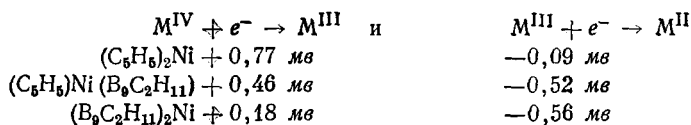
Для незамещенного *бис*-(1,2-дикарболлил)никеля (IV) превращения в серии В и С протекают при газофазной изомеризации при 300–400°⁶².

* $[(3)-1,2-B_9C_2H_9Me_2] \equiv Me_2Cb$.

Нейтральный смешанный комплекс Ni^{III} был получен с низким выходом при реакции $NiBr_2$ с $C_5H_5^-$ и 1, 2- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ -ионами в ТГФ⁶⁵:

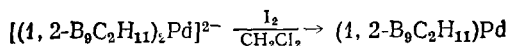


Циклопентадиенильные и дикарболлильные комплексы никеля обладают рядом характерных отличий. В то время как дициклопентадиенильный комплекс никеля d^6 -конфигурации, т. е. $(C_5H_5)_2Ni^{2+}$, никогда выделен не был, *бис*-(дикарболлил)никель(IV) является вполне устойчивым кристаллическим соединением. С этих позиций интерес представляют электрохимические превращения (E_h) никелевых комплексов⁶⁵:



Для дициклопентадиенилникеля волну, отвечающую окислению никеля в четырехвалентный, удалось наблюдать только при -40° ; при температуре выше 0° этот комплекс быстро разлагается. В d^6 -состоянии π -циклопентадиенил- π -дикарболлилникель(VI) является более устойчивым и разлагается гораздо медленнее, чем $(C_5H_5)_2Ni^{2+}$, однако выделить его не удалось. Большую устойчивость дикарболлильных комплексов никеля объясняют более высоким отрицательным зарядом дикарболлильного лиганда (2- по сравнению с 1- для циклопентадиенильного лиганда), приводящим к меньшему эффективному положительному заряду атома никеля в d^8 электронном состоянии⁶⁵.

При добавлении ацетилацетоната палладия к избытку 1,2-дикарболлид-иона образуется нестабильный, чрезвычайно чувствительный к воздуху диамагнитный d^8 -комплекс $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Pd^{II}]^{2+}$ ⁶⁶. Его растворы разлагаются при стоянии в течение нескольких часов, однако при быстром окислении комплекса Pd^{II} с высоким выходом образуется электрически нейтральный d^6 -комплекс:



При смешении эквимольных количеств комплексов Pd^{II} и Pd^{IV} количественно образуется $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Pd]^-$ ⁶⁶. Показано, что комплексы палладия полностью изоструктурны рассмотренным выше соответствующим комплексам Ni ^{62, 66}. В химическом отношении между ними также наблюдается много общего. Например, нейтральный $(1,2-B_9C_2H_{11})_2Pd^{IV}$ является сильной льюисовской кислотой и образует кристаллические аддукты с π - и n -основаниями⁶². Подобно никелевым комплексам *бис*-С,С'-диметил-1,2-дикарболлил) палладиевая система подвергается

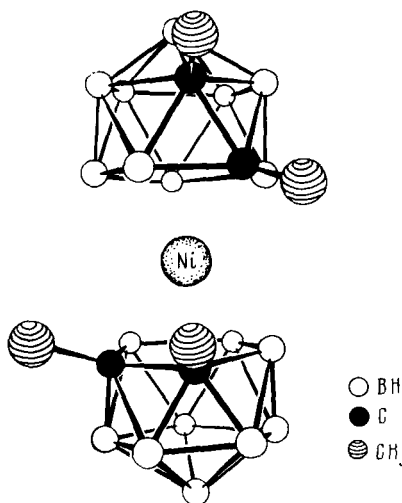
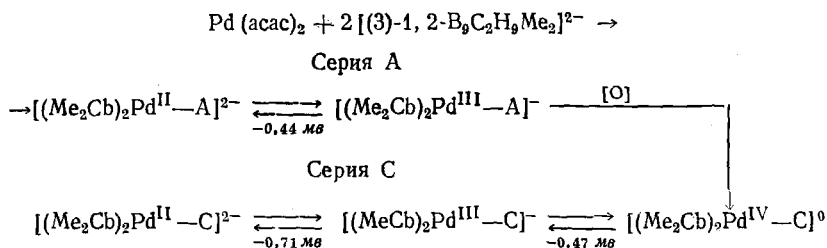
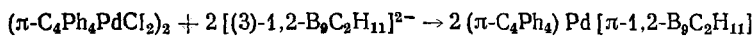


Рис. 19

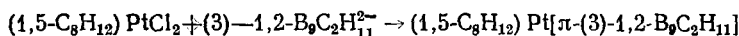
перегруппировкам, приводящим к изменению положения углеродных атомов в лигандах ⁶².



По реакции димера π -тетрафенилциклобутadiенилпалладий(II) дихлорида с (3)-1,2-дикарболлид-ионом и его диметильным производным синтезированы смешанные нейтральные комплексы (выход 10%) ¹⁶:



Дикарболлильное производное платины было получено при взаимодействии циклооктадиен-1,5-платинадихлорида с 1,2-дикарболлид-ионом ⁶²:



Принципиально новый путь синтеза дикарболлильных комплексов Ni, Pd, Pt предложен Стоуном с сотр. ²², которые нашли, что 1,8-

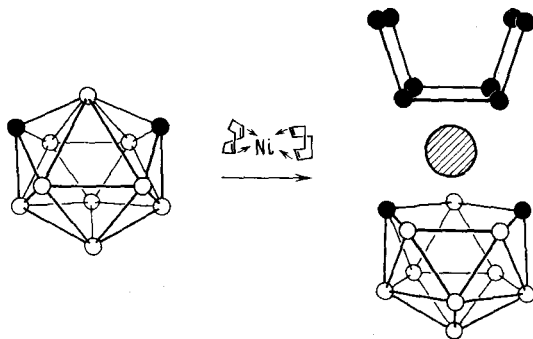


Рис. 20

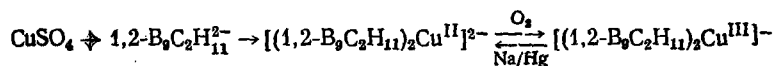
$\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ ⁶⁷ претерпевает реакцию полиэдрического расширения при действии $\text{Ni}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$; $(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2$; $\text{Pd}(\text{трет-BuNC})_2$; $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ или $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, давая, соответственно $(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$; $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$; $(\text{трет-BuNC})_2\text{Pd}(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$; $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$ и $(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{Pt}(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$. При этом в качестве дикарболлильного лиганда выступает (3)-1,7- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ -ион. На схеме приведена реакция 1,8-дикарбаклозоундекаборана (11) с бис-(циклооктадиен-1,5)никелем ²² (рис. 20).

Г. Группа меди

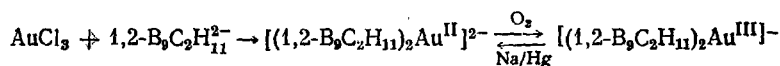
Известны дикарболлильные производные всех металлов группы меди (Cu, Ag, Au).

Добавление CuSO_4 в сильно щелочной среде к 1,2-дикарболлид-иону дает парамагнитный d^9 -комплекс $\{[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2-}$, который не-

устойчив на воздухе и легко переходит в диамагнитный d^8 -комплекс $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Cu^{III}]^-$ ^{16, 66}:



Реакция $AuCl_3$ с большим избытком 1,2-дикарболлид-иона в диметоксигане с последующим окислением водной перекисью водорода дает стабильный комплекс $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Au^{III}]^-$ ⁶⁶. Соль диамагнитна и может быть восстановлена в парамагнитный комплекс $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Au^{II}]^{2-}$:



Попытки получить аналогичные бис-(дикарболлильные) системы для серебра были безуспешными ⁶⁶, однако позднее в работе ⁶⁸ кратко сообщено о возможности существования таких комплексов. (3)-1,2-Дикарболлид-ион предложено применять для качественного обнаружения меди в водных растворах ^{69, 70}.

По данным полярографического восстановления дикарболлильных комплексов меди и золота возможно существование d^{10} -комплексов, так как на полярограммах наряду с процессом $M^{III} + e^- \rightarrow M^{II}$ наблюдаются одноэлектронные волны восстановления, отвечающие процессу $M^{II} + e^- \rightarrow M^I$ (M-Cu, Au).

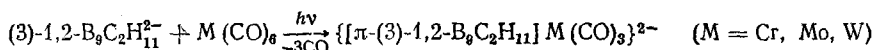
Интересно отметить, что наиболее устойчивым состоянием комплексов Cu и Au являются комплексы с атомом металла в ФСО 3+, т. е. комплексы M^{II} являются очень сильными восстановителями ⁶⁶.

Рентгеноструктурное исследование бис-(дикарболлильных) комплексов меди(II) и (III) показало ^{71, 72}, что они имеют искаженную сэндвичевую структуру, аналогичную комплексам Ni^{II} и Pd^{II} . Таким образом, рассмотрение строения комплексов от d^5 до d^9 электронных конфигураций показывает, что комплексы d^5 , d^6 и d^7 имеют симметричное сэндвичевое строение, тогда как комплексам d^8 и d^9 отвечает искаженное сэндвичевое строение. Винг ^{66, 71, 72} объясняет наличие таких структур π -аллильным связыванием, где в первоначальную координационную сферу металла входят 6 атомов бора (по три от каждого дикарболлильного лиганда).

Д. Группа хрома

В группе хрома (Cr, Mo, W) получены дикарболлильные комплексы всех металлов. Реакция $CrCl_3$ с ионами (3)-1,2- или (3)-1,7- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ в ТГФ приводит к парамагнитному бис-(дикарболлил)хрому с атомом металла в ФСО 3+. В отличие от изоэлектронных хромиициневых солей, которые легко гидролизуются в кислых растворах ⁷⁴, соли $[(\pi-B_9C_2H_{11})_2Cr]^-$ стабильны на воздухе и не разлагаются горячей концентрированной H_2SO_4 . Однако эти комплексы разрушаются в горячем щелочном растворе, регенерируя с количественным выходом дикарболлид-ион ⁷³. Реакцией $CrCl_3$ с $C_5H_5^-$ и 1,2- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ ионами получен нейтральный π -циклопентадиенил- π -1,2-дикарболлилхром. По данным работы ⁷⁵ бис-(1,2-дикарболлил)хром имеет правильную сэндвичевую структуру.

Гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама реагируют в ТГФ с 1,2-дикарболлид-ионом при УФ-облучении с вытеснением трех молекул окиси углерода и образованием π -дикарболлилметаллтрикарбонильных комплексов ^{16, 31}:



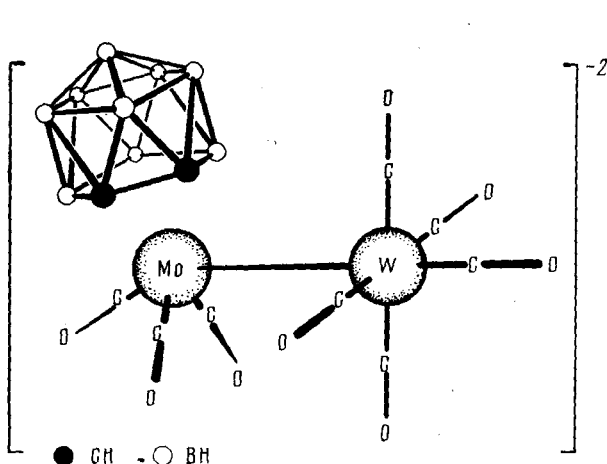


Рис. 21

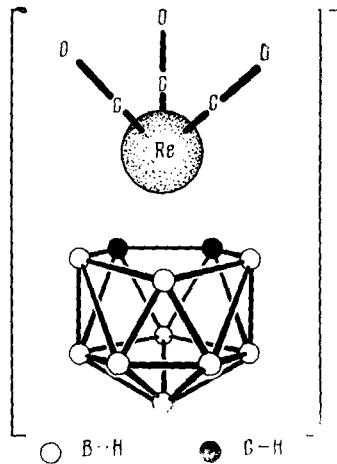
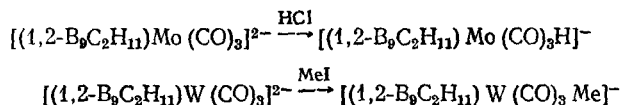
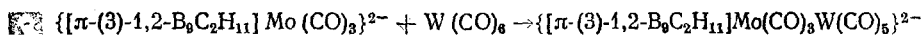


Рис. 22

Полученные комплексы изoeлектронны комплексам $(C_5H_5)M(CO)_3^-$ и вступают в реакции протонирования и алкилирования ¹⁶:

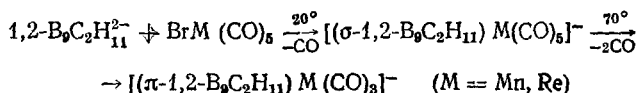


Реакции 1,2-дикарболлид-иона с 2 молями $M(CO)_6$ или реакции $M(CO)_6$ с $(1,2-B_9C_2H_{11})M(CO)_3^{2-}$ ($M=W, Mo$) приводят к одним и тем же биядерным продуктам эмпирической формулы $(B_9C_2H_{11})_2(CO)_x^{2-}$ ($x=7$ или 8) ¹⁶. На рис. 21 приведена структура такого биядерного комплекса, полученного по реакции:



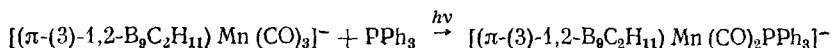
Е. Группа марганца

Броммарганецпентакарбонил и бромренийпентакарбонил быстро взаимодействуют при комнатной температуре с 1,2-дикарболлид-ионом с выделением 1 моля окиси углерода. При нагревании дополнительно выделяются два моля CO и образуется π -дикарболлилметаллтрикарбонил-анион ^{16, 78}:



Для ренийевого производного проведен рентгеноструктурный анализ ⁷⁷. Следует отметить близость расстояний C—Re и B—Re (рис. 22), которые равны 2,31 и 2,35 Å, соответственно.

При действии трифенилфосфина на $[(\pi-(3)-1,2-B_9C_2H_{11})Mn(CO)_3]^-$ при УФ-облучении в ТГФ при 60° в течение 12 час. одна карбонильная группа замещается на трифенилфосфиновую ⁷⁸:



2. Моно- и гетерокарболлильные комплексы переходных металлов

Монокарболлид-ион $B_{10}CH_{11}^{3-}$, легко образуется *in situ* при деаминировании и депротонировании карборана $B_{10}H_{12}CNMe_3$ металлическим натрием в ТГФ⁷⁹. Эта реакция легче и с большим выходом протекает в присутствии нафталина⁸⁰. Для синтеза π -комплексов предложены два общих метода⁸¹⁻⁸³:

1. Добавление бутиллития или гидрида натрия к смеси $B_{10}H_{12}CNH_2R$ или соли $B_{10}H_{12}CH^-$ и галогенида металла в ТГФ или же добавление галогенида металла к непосредственно полученной тринатриевой соли $Na_3B_{10}CH_{11}$.

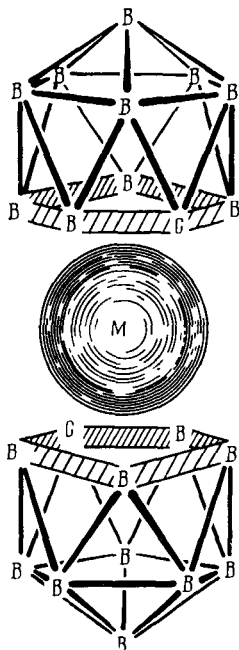


Рис. 23

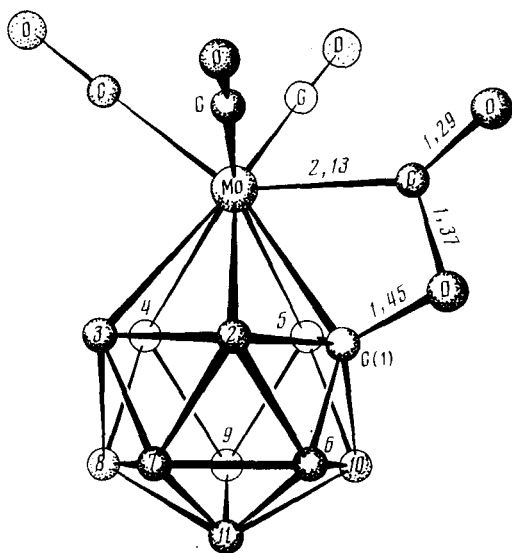


Рис. 24

2. Взаимодействие в сильно щелочной среде $B_{10}H_{12}CNH_2R$ или соли $B_{10}H_{12}CH^-$ и галогенида металла. Этот метод дает высокие выходы в случае никеля и кобальта.

Оба эти метода были использованы для получения бис-(π -карболлильных) комплексов железа, кобальта, никеля, хрома и марганца.

На рис. 23 представлен общий тип структуры π -комплексов, полученных на основе $B_{10}CH_{11}^{3-}$ и $B_{10}CH_{10}NH_2R^{2-}$ -ионов.

π -Монокарболлильный лиганд стабилизирует высокое окислительное состояние металла даже в большей степени, чем π -дикарболлильный лиганд. Если для получения $(1,2-B_9C_2H_{11})_2Ni^{IV}$ необходимо окисление комплекса Ni^{III} иодом или хлорным железом, то $[(B_{10}CH_{11})_2Ni^{IV}]^{2-}$ и $(B_{10}CH_{10}NH_2R)_2Ni^{IV}$ образуются непосредственно при выделении на воздухе. Более того, диамагнитный комплекс $[(B_{10}CH_{11})_2Co]^{3-}$, который содержит Co в ФСО 3+, окисляется ионом церия (IV) в парамагнитный $[(B_{10}CH_{11})_2Co]^{2-}$ с атомом Co в ФСО 4+.

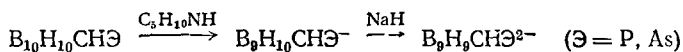
В монокарболлильных комплексах, выделенных непосредственно из реакционной смеси, Mn находится в ФСО 4+, а Fe, Co и Cr—3+. Все

полученные комплексы, за исключением комплекса Мп, устойчивы на воздухе и не разлагаются в кислых средах.

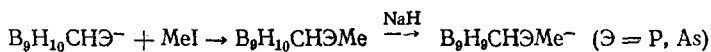
Комплексы, полученные из $B_{10}H_{12}CNH_3$, представляют интерес с точки зрения превращений по аминогруппе. Например, $(B_{10}H_{10}CNH_3)_3Ni$ реагирует с азотной кислотой и диметилсульфатом с образованием $[(B_{10}H_{10}CONH)_2Ni]^{2-}$ и $(B_{10}H_{10}CNHMe_2)_2Ni$, соответственно ^{82, 83}.

Муттертис и сотр. ⁸⁴ синтезировали металлокарбораны с монокарболлильным лигандом, исходя из $B_{10}H_{13}^-$ -иона и гексакарбониллов металлов VI группы (УФ-облучение). Первоначально образующиеся анионы $[(B_{10}H_{10}CONH)M(CO)_4]^-$ с гидридом натрия дают дианионы $[(B_{10}H_{10}CONH)MCO(CO)_3]^{2-}$, структура которых на примере производного молибдена приведена на рис. 24. Оба типа соединений количественно разрушаются основаниями с удалением из икосаэдрического остова атома углерода и образованием комплексов класса нидо-металлоборанов.

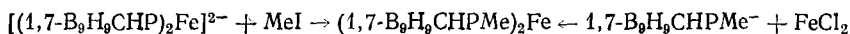
Подобно карборанам-10 ($B_{10}H_{10}C_2H_2$), 1,2- и 1,7-фосфа- и -арсакарбораны при действии пиперидина дают анионы фосфа- и арсакарбаундекабората, депротонирование которых генерирует гетерокарболлид-ионы ⁸⁵, изоэлектронные дикарболлид-иону и способные выступать в роли π -лигандов в комплексах с переходными металлами:



Особенностью анионов гетерокарбаундекаборатов является наличие атомов фосфора или мышьяка, которые могут алкилироваться; при этом соединения становятся нейтральными. Депротонирование последних приводит к гетерокарболлид-ионам с одним отрицательным зарядом ^{85, 86}:



При действии на 1,2- и 1,7- $B_9H_9CHP^{2-}$ -ионы хлористого железа в растворе ТГФ образуются соли $[(1,2-B_9H_9CHP)_2Fe^{II}]^{2-}$ и $[(1,7-B_9H_9CHP)_2Fe^{II}]^{2-}$, соответственно ^{85, 86}. Обработка $[(1,7-B_9H_9CHP)_2Fe]^{2-}$ иодистым метилом приводит к нейтральному соединению $(1,7-B_9H_9CHPMe)_2Fe$, которое идентично комплексу, полученному из $1,7-B_9H_9CHPMe^-$ и $FeCl_2$ ⁸⁶:



Этот комплекс существует в виде смеси изомеров (на рис. 25 заштрихованные кружки показывают возможное положение углеродных атомов).

В отличие от *бис*-(дикарболлильных) и *бис*-(монокарболлильных) комплексов железа, *бис*-(фосфакарболлил)железо (II) не окисляется в водном растворе воздухом, хотя при окислении ионом церия(IV) с незначительным выходом образуется парамагнитный комплекс $[(1,7-B_9H_9CHP)_2Fe^{III}]$ ⁸⁶.

Взаимодействием ионов $C_5H_5^-$, $1,7-B_9H_9CHPMe^-$ и $FeCl_2$ получен нейтральный комплекс $(\pi-C_5H_5)Fe(\pi-1,7-B_9H_9CHPMe)$. Реакции 1,2- и 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$ -ионов с $CoCl_2$ дают *бис*-(фосфакарболлильные) комплексы с атомом металла в ФСО 2+, который не проявляет тенденции к окислению. В отличие от этого, реакции 1,2- и 1,7- $B_9H_9CHP^{2-}$ -ионов с $CoCl_2$ приводят к комплексам с атомом кобальта в ФСО 3+.

Дианион $1,7-B_9H_9CHP^{2-}$ образует с $NiCl_2$ *бис*-(1,7-фосфакарболлил)-никель с Ni в ФСО 2+ ⁸⁵. Получены смешанные комплексы $(1,7-B_9H_9CHPMe)Mn(SO)_3$ и $[(1,7-B_9H_9CHP)Mn(Co)_3]^-$ ⁸⁶. Замещение одной карбонильной группы на трифенилфосфиновую в $[(1,7-B_9H_9CHP)Mn \cdot (Co)_3]^-$ протекает легко при УФ-облучении ⁷⁸.

По реакции трифенилциклопропенилникелькарбонилбромида с 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$ в ТГФ смешанный никелевый комплекс образуется с выходом 40%⁸⁷:



Взаимодействие аллилмагниихлорида и 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$ с $NiCl_2$ дает π -аллильный комплекс⁸⁷:

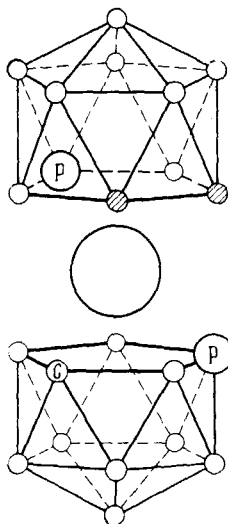
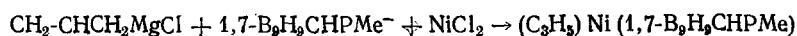


Рис. 25

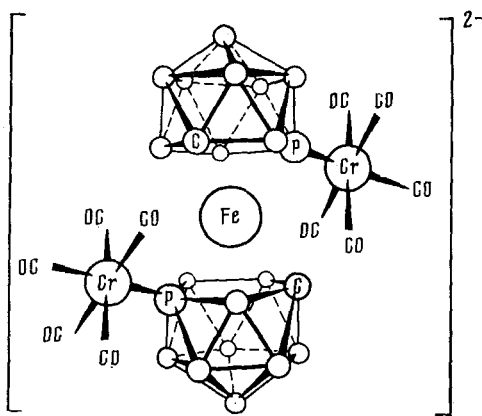
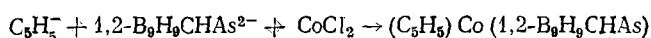


Рис. 26

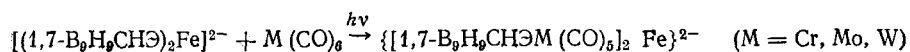
Аналогично получен и π -металлил- π -фосфакарболлилникель. При пропускании окиси азота через раствор 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$ и $NiCl_2$ в ТГФ с низким выходом выделен нитрозильный комплекс:



Арсакарболлид-ион реагирует с переходными металлами подобно фосфакарболлид-иону. Это иллюстрируется реакцией получения π -циклопентадиенил- π -1,2-арсакарболлилкобальта с атомом металла в FCO_3+ ⁸⁸:



Получены арсакарболлильные комплексы марганца и железа⁸⁸. Бис-(1,7-гетерокарболлил)железо(II) в условиях фотохимической реакции взаимодействует с гексакарбонилами металлов VI группы, с образованием сложных комплексов⁸⁹:



В этих комплексах гетерокарболлильный лиганд π -связан с атомом железа и σ -связан через атом фосфора или мышьяка с металлом VI группы. Структура $\{[1,7-B_9H_9CHP \cdot Cr(CO)_5]_2Fe\}^{2-}$ -иона приведена на рис. 26.

3. Комплексы на основе лигандов π - $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9$

В 1,3-дикарбанидононаборане (13), $1,3\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{13}$, аксиальные атомы водорода метиновых групп имеют кислый характер, и при действии гидроксида натрия на карборан выделяется 1 моль H_2 и образуется дианион $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ ^{90, 91}. Реакция безводного CoCl_2 с $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ приводит к дополнительному выделению H_2 и образованию комплекса с атомом металла в ФСО 3+. Предполагается, что от пяти атомов лиганда отходят пять атомных орбиталей предпочтительно sp^3 -гибридизации, на которых размещается шесть электронов. Схематически лиганд представлен на рис. 27. Название $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9^{2-}$ -лиганду дано от греческого слова «zarato»

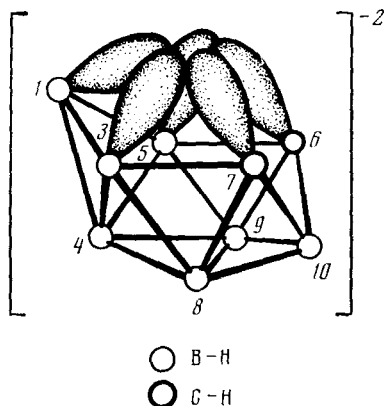


Рис. 27

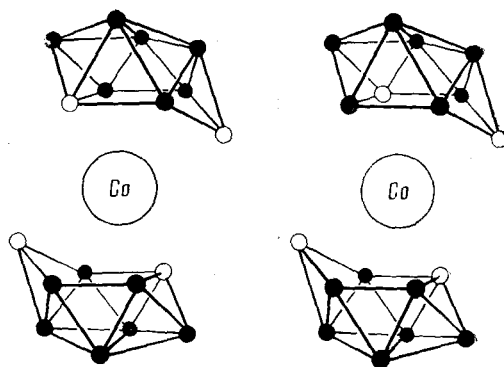
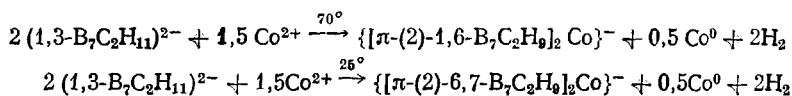


Рис. 28

(девять) — дикарбазапид-ион. При синтезе бис-(дикарбазапид)кобальта в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты с различным расположением углеродных атомов в лиганде⁹¹:



При 70° образуется комплекс, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа⁹², атомы углерода находятся в 1 и 6 или 7 положениях. При этом возможно существование *син*- и *анти*-изомеров (рис. 28), однако сведения об образовании более одного изомера отсутствуют. При комнатной температуре образуется изомер с углеродными атомами в 6 и 7 положениях (рис. 29). При нагревании $\text{Cs}(1,6\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Co}$ при 315° в течение 24 часов получен третий изомер, в котором углеродные атомы находятся в 1 и 10 положениях^{91, 93}.

Реакция $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ и C_5H_5^- -ионов с CoCl_2 приводит к $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\pi\text{-1,6-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$. Данные об образовании 6,7-изомера не получено. π -Циклопентадиенил- π -1,6-дикарбазапидкобальт, подобно симметричному комплексу, при длительном нагревании при 315° изомеризуется с образованием 1,10-изомера (рис. 30).

При ацилировании в условиях реакции Фриделя — Крафта π -циклопентадиенил- π -1,6-дикарбазапидкобальта получено ацильное производное, замещенное по атому бора⁹⁴. Попытка перегруппировать соединение с 1,6-карборановой структурой в 1,10-структуру не удалась. При действии LiAlH_4 на ацильное производное соответствующего карбинола не образуется, но наблюдается исчезновение карбонильной груп-

пы. При бромировании $(C_5H_5)Co(1,6-B_7C_2H_9)$ в CCl_4 при комнатной температуре образуется В-дибромпроизводное, наряду с незначительным количеством В-трибромованного продукта. По-видимому, атомы брома связаны с атомами бора в 8 и 10 положениях лиганда⁹⁴.

Была предпринята попытка получения карбонильных производных марганца с $\pi-B_7C_2H_9$ -лигандом при обработке $B_7C_2H_{11}^{2-}$ в кипящем

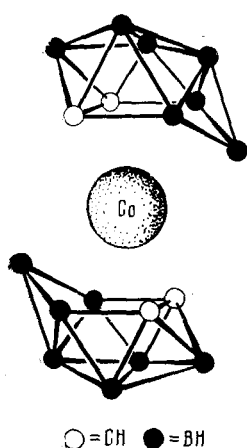


Рис. 29

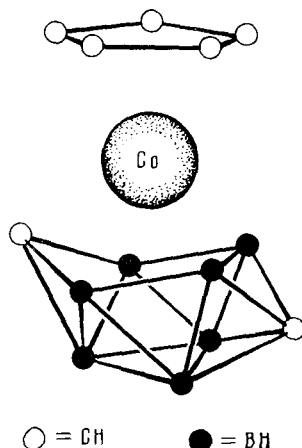


Рис. 30

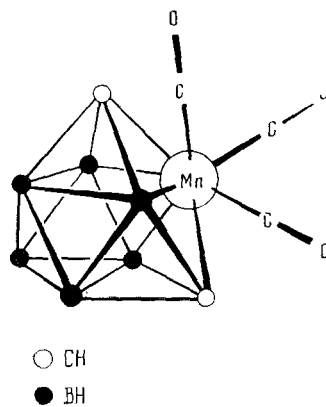


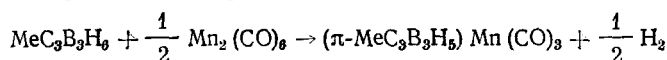
Рис. 31

ТГФ броммарганецпентакарбонил^{95, 96}. Однако в этом случае образовывался комплекс с $\pi-B_7C_2H_9$ -лигандом, для которого предложена структура, изображенная на рис. 31.

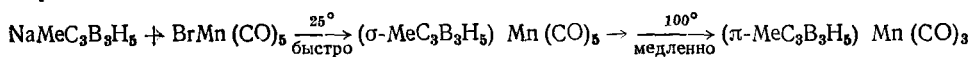
4. π -Комплексы на основе низших карборанов

Некоторые нидо-карбораны или продукты их депротонирования вступают в реакции с производными переходных металлов с образованием π -комплексов, в которых π -карборановый лиганд рассматривается как изоэлектронный π -циклопентадиенильному лиганду.

2-Метилтрикарбагексаборан (7) реагирует с карбонилем марганца при 175—200° в запаянной трубке, при этом с количественным выходом образуется изоэлектронный аналог известного металлоцена $(\pi-C_5H_5)Mn(CO)_3$ (цимантрена)— $(\pi-2-MeC_3B_3H_5)Mn(CO)_3$, структура которого приведена на рис. 32⁹⁷.



Другой метод синтеза этого комплекса состоит во взаимодействии натрийтрикарбагексабората с броммарганецпентакарбонил⁹⁸. При этом промежуточно образуется σ -производное, которое при нагревании переходит в π -комплекс:



Взаимодействие 2,3-дикарбагексаборана (8) $C_2B_4H_8$ с пентакарбонилем железа при 240° приводит к двум π -комплексам⁹⁹— $(\pi-B_4C_2H_6)Fe(CO)_3$ (рис. 33) и $(\pi-B_3C_2H_7)Fe(CO)_3$ (рис. 34). Второй комплекс образуется также при реакции дикарбанидопентаборана (7) с пентакарбонилем железа при УФ-облучении¹⁰⁰. Полученные комплексы же-

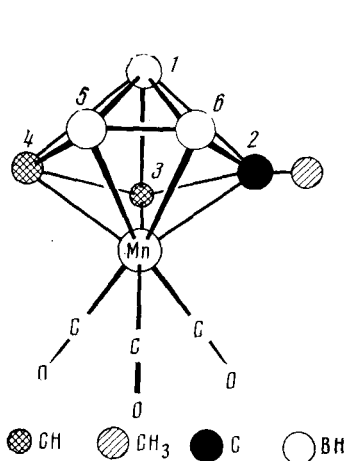


Рис. 32

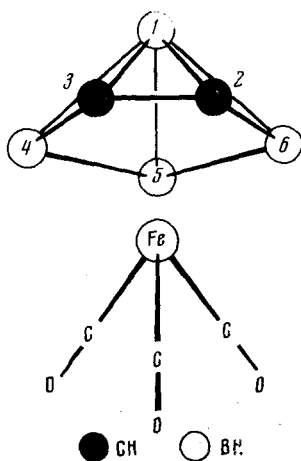


Рис. 33

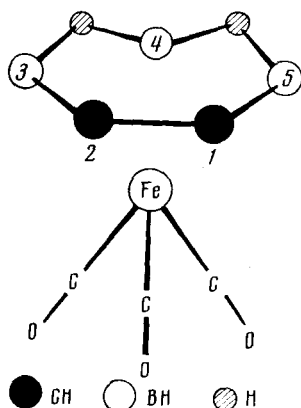


Рис. 34

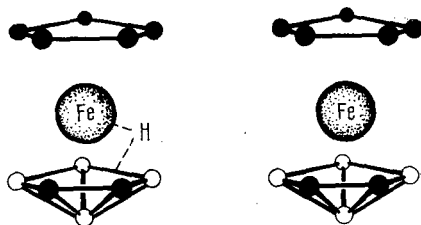
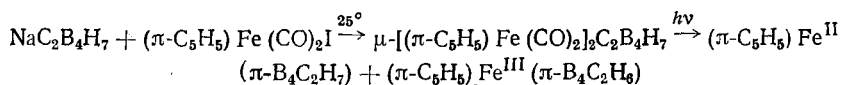


Рис. 35

железа изоэлектронны $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3^+$ -катиону, а $\pi\text{-B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ и $\pi\text{-B}_3\text{C}_2\text{H}_7$ -лиганды несут два отрицательных заряда.

Другой путь синтеза π -карборановых комплексов железа заключается в реакции натрийдикарбагексабората с циклопентаденилжелезодикарбонилиодидом и последующем фотохимическом разложении μ -железного комплекса¹⁰¹:



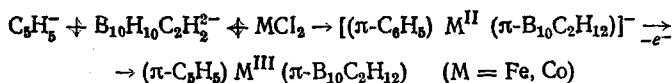
Структура обоих комплексов выведена на основании ^{11}B ЯМР-спектров и представлена на рис. 35.

IV. МЕТАЛЛОКАРБОРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Метод синтеза металлокарборанов посредством восстановления клозокарборанов получил название реакции полиэдрического расширения, так как полученные металлокарбораны имеют структуру полиэдра с чи-

слом вершин на единицу больше, чем в исходном карборане. Реакция полиэдрического расширения была в основном применена к карборанам общего типа $B_nH_nC_2H_2$.

Карборан $1,2-B_{10}H_{10}C_2H_2$ восстанавливается двумя молями нафталиннатрия в ТГФ до дианиона $B_{10}H_{10}C_2H_2^{2-}$ ^{102, 103}, который взаимодействует с циклопентадиениднатрием и с $FeCl_2$ или $CoCl_2$, давая π -циклопентадиенил- π -додекагидродикарбанидододекаборатжелезо (III) или кобальт (III), соответственно^{104, 105}:



Комплекс Fe^{III} парамагнитен (эффективный магнитный момент 2,12 м.Б.) и легко восстанавливается $NaBH_4$ в комплекс Fe^{II} ¹⁰⁵.

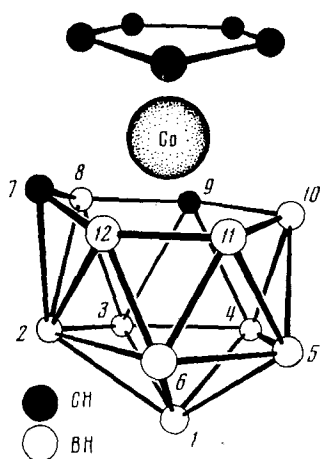


Рис. 36

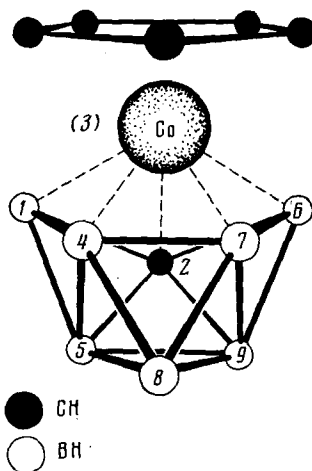
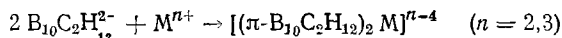


Рис. 37

Красный комплекс Co^{III} , непосредственно полученный из реакционной смеси, при кипячении в гексане перегруппировывается в оранжевый комплекс Co^{III} , который, в свою очередь, при кипячении в бензоле превращается в красно-оранжевый комплекс Co^{III} . Рентгеноструктурный анализ¹⁰⁶ красного $(\pi-C_5H_5)Co^{III}(\pi-B_{10}H_{10}C_2H_2)$ показывает, что комплекс существует в виде пары энантиомеров с углеродными атомами в положениях 7 и 9 или 7 и 11 (рис. 36).

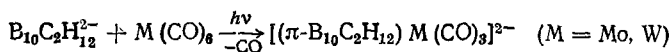
В оранжевом изомере атомы углерода занимают 6 и 7 положения, в красно-оранжевом — 5 и 7¹⁰⁷. Основная деградация оранжевого комплекса $(\pi-C_5H_5)Co^{III}(\pi-B_{10}C_2H_{12})$ приводит к новому металлокарборану — π -циклопентадиенил- π -октагидро-2-карбанидооктабораткобальту $[(\pi-C_5H_5)Co^{III}(\pi-2-B_7CH_8)]^-$ ^{107, 108}, для которого предложена структура, приведенная на рис. 37.

Реакция дианиона $B_{10}C_2H_{12}^{2-}$ с солями Co^{II} , Fe^{II} и Ni^{II} протекает в соответствии с уравнением:



и приводит к бис-(π -додекагидродикарбанидододекаборатным) комплексам (рис. 38)^{105, 109}.

Реакция дианиона $B_{10}C_2H_{12}^{2-}$ с гексакарбонилами молибдена и вольфрама при УФ-облучении приводит к карборанилметаллтрикарбонильным единицам¹⁰⁵:



Захаркин и Калинин^{109, 110} нашли, что комплексы Fe^{III} , Co^{III} и Ni^{II} , полученные из дианионов карборана-10 и его С-замещенных производных, легко окисляются $CuCl_2$ с образованием карборанов. Характерной особенностью этих комплексов является легкое протекание в них перегруппировок, связанных с изменением взаимного положения углеродных

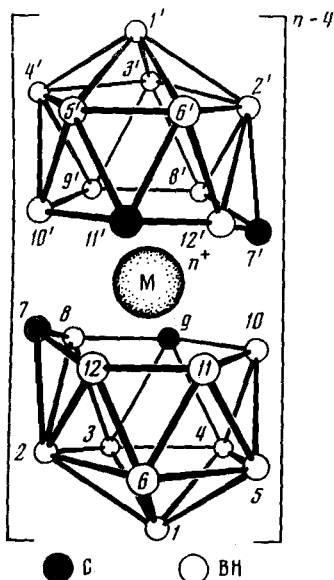


Рис. 38

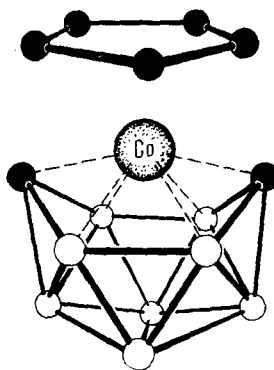
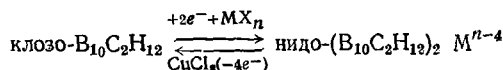


Рис. 39

атомов в π -карборановом лиганде. В то время как окисление непосредственно полученных из реакции комплексов приводит к исходному карборану $1,2-B_{10}C_2H_{12}$ и его производным, окисление перегруппированных комплексов дает 1,7- и 1,12- $B_{10}C_2H_{12}$ -карбораны и их производные. Этот метод рекомендован авторами в качестве способа низкотемпературной изомеризации 1,2- $B_{10}C_2H_{12}$ -карборанов в 1,7- $B_{10}C_2H_{12}$ -карбораны. В случае $(B_{10}C_2H_{12})_2M^{n-4}$ -комплексов наблюдаются обратимые переходы лигандов из клозо- в нидо-структуру:

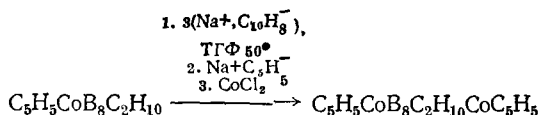


Окисление $(B_{10}C_2H_{12})_2M^{n-4}$ -комплексов исследовалось также в работе¹¹¹, однако полученные в ней результаты нуждаются в дополнительной проверке.

Реакция полиэдрического расширения, примененная к 1,8- $B_9C_2H_{11}$ -карборану, приводит к металлокарборанам, содержащим π -(3)-1,7-дикарбориллиный лиганд (см. раздел III, 1).

Полиэдрическое расширение 1,6- $B_8C_2H_{10}$ -карборана с использованием нафталиннатрия, циклопентадиениднатрия и $CoCl_2$ приводит к двум главным продуктам¹¹²: $(\pi-B_8C_2H_{10})Co^{III}(\pi-C_5H_5)$ (рис. 39) и $[(\pi-$

$B_6C_2H_{10})_2Co^{III}]^-$. В свою очередь, при обработке π -циклопентадиенил- π -декагидродикарбанидодикабораткобальта нафталиннатрием с последующим добавлением циклопентадиениднатрия и $CoCl_2$ получен биметаллический карборановый комплекс ¹¹³:



Для комплекса предложена структура с бидентатным π -связывающим лигандом $B_6C_2H_{10}$ (дикарбаканастидом), который, в отличие от ранее рассмотренного (рис. 7), содержит атомы углерода в 8 и 10 положениях (рис. 40) ¹¹³.

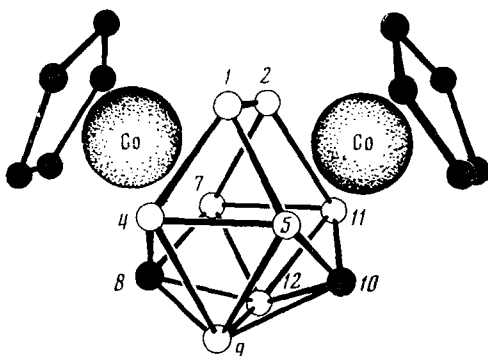


Рис. 40

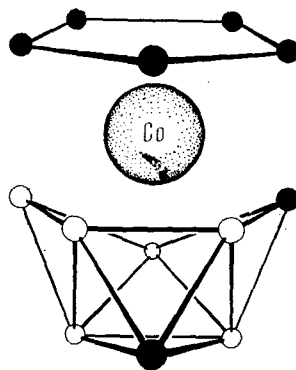
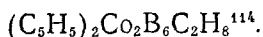


Рис. 41

Обработка карборана 1,7- $B_6C_2H_8$ двумя эквивалентами нафталиннатрия в ТГФ и последующее добавление циклопентадиениднатрия и $CoCl_2$ приводит, наряду с нормальным продуктом (π - C_5H_5) Co^{III} (π - $B_6C_2H_8$) (рис. 41), к биметаллическому комплексу



Для этого комплекса установлена необычная структура с двумя атомами кобальта, занимающими соседние вершины полиэдра (рис. 42) ^{7, 8}. Приведенная в работе ¹¹⁴ структура является неправильной.

Интересные результаты получены Миллером и Граймсом при применении реакции полиэдрического расширения к карборану 2,4- $B_6C_2H_7$ ¹¹⁵. Обработка его двумя молями нафталиннатрия дает дианион $B_6C_2H_7^{2-}$, взаимодействие которого с циклопентадиениднатрием и $CoCl_2$ и последующее окисление кислородом воздуха приводит к образованию более чем двадцати нейтральных металлокарборанов, восемь из которых были выделены и охарактеризованы. Предложенные структуры этих комплексов приведены на рис. 43. Все комплексы формально являются

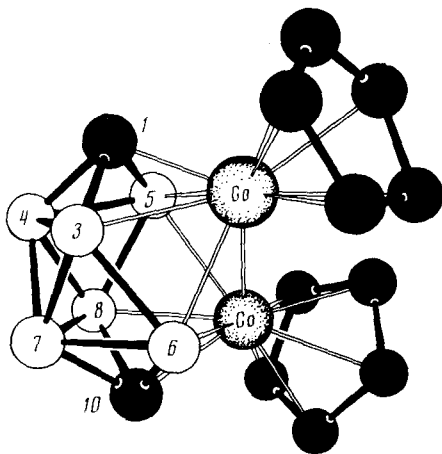


Рис. 42

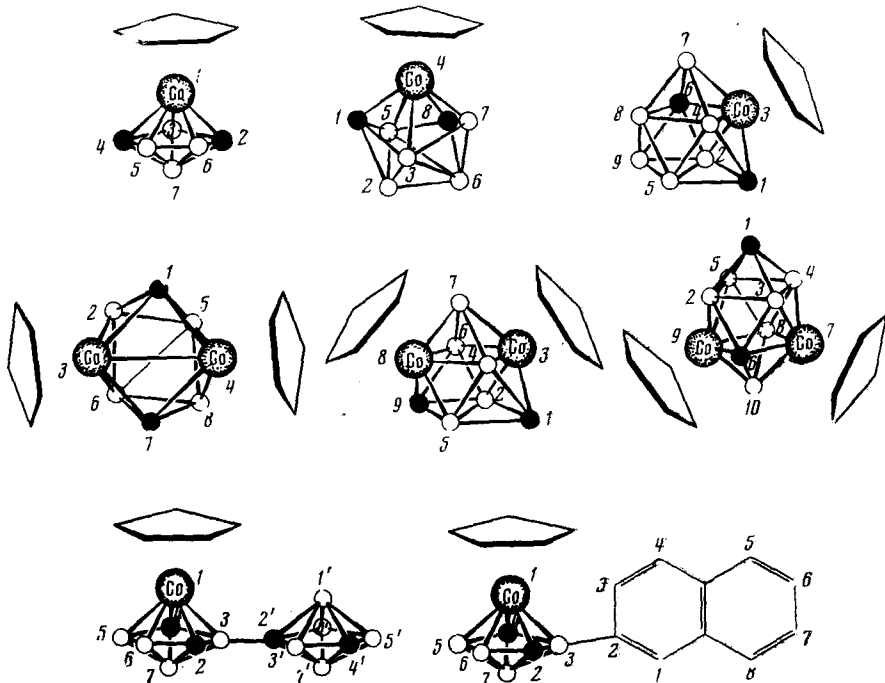


Рис. 43

производными лигандов $B_4C_2H_6^{2-}$, $B_4C_2H_6^{4-}$, $B_5C_2H_7^{2-}$, $B_5C_2H_7^{4-}$, $B_6C_2H_8^{2-}$, $B_6C_2H_8^{4-}$.

Авторы, рассматривая возможный механизм образования металлокарборанов, предлагают следующую последовательность реакций¹¹⁵: 1) образование $B_5C_2H_7^{2-}$ -дианиона из $B_5C_2H_7$ и нафталиннатрия; 2) образование $(\pi-B_5C_2H_7)Co^{II}(\pi-C_5H_5)^-$ -аниона из $CoCl_2$, NaC_5H_5 и $B_5C_2H_7^{2-}$; 3) реакция $(\pi-B_5C_2H_7)Co^{II}(C_5H_5)^-$ -иона с $B_5C_2H_7^{2-}$ по механизму а) электронного переноса и б) основной деградации, приводящая к образованию открытых металлокарборановых анионов $(\pi-B_5C_2H_7)Co^{II}(\pi-C_5H_5)^{3-}$ и $(\pi-B_4C_2H_6)Co^{II}(\pi-C_5H_5)^{3-}$, соответственно; 4) внедрение Co^{2+} -иона в некоторые открытые металлокарборановые ионы с образованием биметаллических единиц; 5) окисление воздухом кобальтовых (II) ионов, полученных на стадиях 2), 3) и 4), до нейтральных кобальтовых (III) металлокарборанов $(\pi-B_{n-2}C_2H_n)Co^{III}(\pi-C_5H_5)$ и $(\pi-B_{n-2}C_2H_n)Co_2(\pi-C_5H_5)$; 6) побочные реакции, связанные с депротонированием карборановых единиц и образованием их σ -связанных производных.

Не исключается также возможность диспропорционирования $B_5C_2H_7^{2-}$ -аниона на $B_4C_2H_6^{2-}$, $B_6C_2H_8^{2-}$ и другие единицы до стадии внедрения металла в нидо-карборановую систему¹¹⁵. Все рассмотренные выше π -карборановые лиганды имели объемную пространственную структуру. Граймс с сотр.¹¹⁶ получили первые π -комплексы с плоскими π -карборановыми лигандами. Обработкой нафталиннатрием карборана 1,6- $B_4C_2H_6$ и последующей реакцией дианиона $B_4C_2H_6^{2-}$ с $C_5H_5^-Na^+$ и $CoCl_2$ получен биядерный комплекс $[\pi-(1,7)-2,4-B_3C_2H_5]Co_2(\pi-C_5H_5)_2$, структура которого приведена на рис. 44.

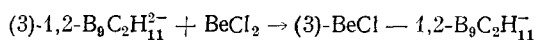
Изомерный комплекс $[\pi-(1,7)-2,3-B_3C_2H_5]Co_2(\pi-C_5H_5)_2$ получен реакцией натрийдикарбанидогексабората $NaB_4C_2H_7$ с C_5H_5Na и $CoCl_2$ (рис. 44)¹¹⁶. Оба полученных комплекса формально являются производными $B_3C_2H_5^{4-}$ -лиганда. В структурном отношении эти π -карборановые

комплексы подобны, например, комплексу $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+{}^{117}$. Однако в отличие от $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ -системы, которая легко превращается в никелобен при действии влаги, $(\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5)\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -системы устойчивы к действию воды, кислорода воздуха и растворителей.

V. КАРБОРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

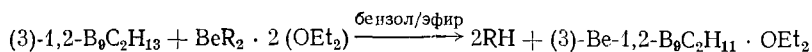
Возможность формального замещения ВН-вершин в полиэдрических карборановых структурах изоэлектронными единицами наглядно иллюстрируется, например, рассмотрением изоэлектронного ряда соединений: $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, $\text{B}_{11}\text{CH}_{12}^-$, $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}^0$, из которого следует, что ВН-единица изоэлектронна CH^+ -единице⁴. По аналогии Ве изоэлектронен ВН-единице, поэтому можно было ожидать существования нейтрального соединения $\text{ВеВ}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$.

Используя известную реакцию достройки дикарболлид-иона фенилбордихлоридом до икосаэдрической, структуры карборана¹¹⁸, Попп и Хоторн^{119, 120} предприняли попытку достроить дикарболлид-ион хлористым бериллием:



однако получить бериллийкарборан по этой реакции не удалось.

Для синтеза бериллийкарборана был использован $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{13}$ -карборан, который можно рассматривать как дипротонированный дикарболлид-ион. При взаимодействии его с алкилметаллами должен образовываться алкан при протоллизе металл-углеродной связи, а металл внедряться в открытую поверхность икосаэдрического фрагмента. В случае диалкилбериллия необходимо наличие донорных растворителей для стабилизации продукта. В соответствии с этим для синтеза были использованы эфиры диметил- и диэтилбериллия^{119, 120}:



Полученный продукт очень чувствителен к влаге и при гидролизе дает $(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$ -ион.

При проведении реакции с диэтилбериллием, содержащим только $1/3$ необходимого количества эфира, получен нерастворимый полимерный продукт, состоящий из звеньев икосаэдрической геометрии $[(3)\text{-Be-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]_n$, связанных между собой Ве—Н—В-мостиками. При обработке эфирата бериллийкарборана триметиламином образуется комплекс $(3)\text{-}[\text{BeNMe}_3]\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$, структура которого приведена на рис. 45.

Михайлов и Потапова по реакции 1,2-дикарболлид-иона с этилалюминийдихлоридом в ТГФ получили алюмакарборан в виде аддукта с двумя молекулами ТГФ¹²¹:

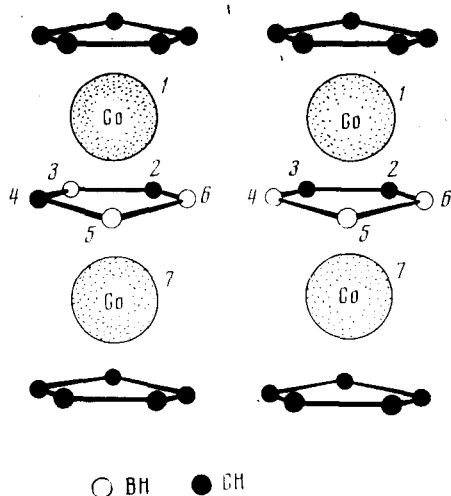
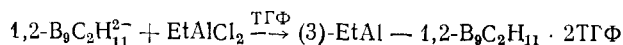
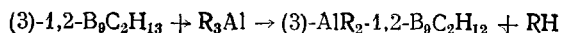


Рис. 44

Это соединение было первым представителем металлокарборанов, содержащих непреходный металл в полиэдре. В дальнейшем для синтеза алюма- и галлакарборанов была использована способность $B_9C_2H_{13}$ -карборана к протолизу металл-углеродной связи^{122, 123}. При смешивании эквимольных количеств триалкилалюминия и $B_9C_2H_{13}$ и нагревании смеси при 50° в течение 1 часа образуется 7,8-μ-диалкилалюминий-, 1,2-дикарбанидоундекаборан (13):



По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 46)^{124, 125} атом алюминия в $B_9C_2H_{12}AlR_2$ отклонен от открытой поверхности икосаэдрического фрагмента, и угол между плоскостями B_7-Al-B_8 и $B_7-B_8-B_4$

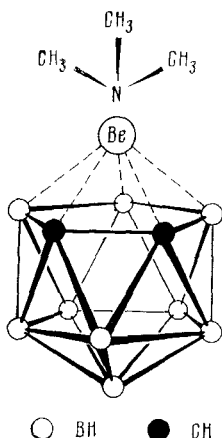


Рис. 45

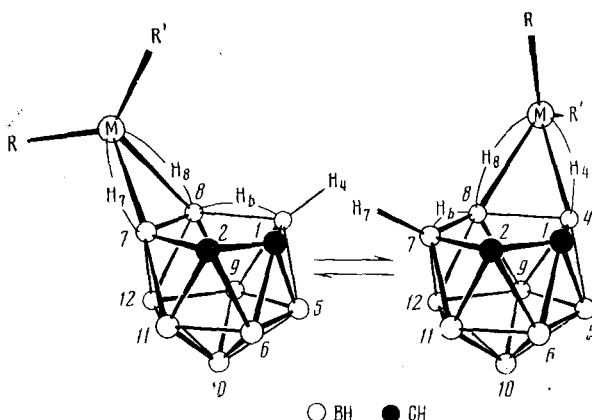
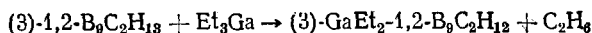
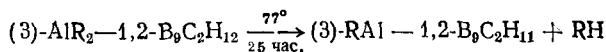


Рис. 46

C_1-C_2 составляет 130°. Предполагается, что атом алюминия связан с атомами B_7 и B_8 двумя мостиковыми водородными связями. Низкотемпературное исследование спектров ЯМР ^{11}B позволило установить¹²³ наличие таутомерного процесса обмена мостиковых положений между диалкилалюминиевым фрагментом и протоном H_b , как это показано на рис. 46. При низких температурах в спектрах ЯМР 1H наблюдается расщепление сигнала, отвечающего Me_2Al -группе, что указывает на *эндо*- и *экзо*-расположение метильных групп относительно открытой поверхности¹²³. Аналогично получено галлиевое производное:

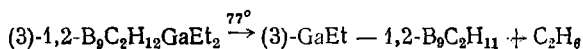


При нагревании в бензоле 7,8-μ-диалкилалюминий-, 1,2-дикарбанидоундекаборана (13) образуется 3-алкил-3-алюма-1,2-дикарбаклозодекаборан (12):

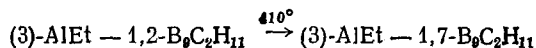


Установлено, что моноэтилалюминиевое производное имеет замкнутую икосаэдрическую структуру с $EtAl$ -единицей^{122, 126}. Это соединение с ТГФ дает аддукт, ранее полученный Михайловым и Потаповой.

Нагревание диэтилгаллиевого производного также приводит к образованию замкнутой структуры:



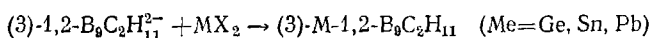
При 410° 3-этил-3-алюма-1,2-карборан претерпевает термическую изомеризацию в газовой фазе, образуя 3-этил-3-алюма-1,7-карборан ¹²³:



Избирательное образование 1,7-изомера при изомеризации напоминает поведение карборана 1,2-B₁₀C₂H₁₂, который перегруппировывается в 1,7-B₁₀C₂H₁₂ при 400—500°⁴, но отличается от поведения других металлокарборанов, в частности Ni[(3)-1,2-B₉C₂H₉Me₂]₂ и Pd[(3)-1,2-B₉C₂H₉Me₂]₂^{62, 63}, для которых характерны перегруппировки, приводящие к 1,6-расположению углеродных атомов.

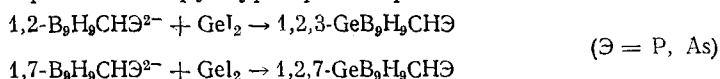
Алюма- и галлакарбораны чувствительны к действию влаги и легко гидролизуются с образованием (3)-1,2-B₉C₂H₁₂-иона. Реакция их в бензоле с безводным HCl с количественным выходом дает (3)-1,2-B₉C₂H₁₃. Интересным свойством соединений B₉C₂H₁₂AlEt₂ и B₉C₂H₁₁AlEt₂ является их способность образовывать с TiCl₄ комплексы, растворы которых, подобно катализаторам Натта — Циглера, полимеризуют этилен ¹²³.

Дикарболлид-ион взаимодействует с двухвалентными солями металлов IV Б группы с образованием продукта внедрения металла в открытую поверхность дикарболлида ^{127, 182}:

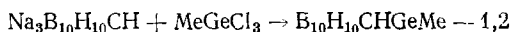


Полученные металлокарбораны устойчивы на воздухе, но в кислой и щелочной средах гидролизуются до анионов B₉C₂H₁₂⁻.

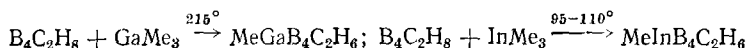
Аналогичная реакция достройки 1,2- и 1,7-фосфа- и арсакарболлид-ионов с помощью GeI₂ приводит к фосфа- и арсагермакарборанам, содержащим в икосаэдрической структуре три гетероатома ¹²⁹:



При достройке монокарболлид-иона метилтрихлоргерманом получен гермакарборан ¹³⁰:



Газофазная реакция триметилгаллия или триметилиндия с 1,3-дикарбанидогексабораном (8) дает 1-метил-1-галла- или 1-метил-1-инда-2,4-дикарбаклозептаборан (7) ^{131, 132}:



Структура галлакарборана приведена на рис. 47. Индакарборан, по-видимому, имеет аналогичное строение.

В период пребывания рукописи в редакции опубликован ряд статей по металлокарборанам. Некоторые ранние работы суммированы в обзоре ¹³³. Дальнейшее развитие получила реакция полиэдрического расширения. Хотон с сотр. ¹³⁴ подробно описали применение этой реакции к системам 1,7-C₂B₆H₈; 4,5-C₂B₇H₉; 1,6-C₂B₈H₁₀; 1,10-C₂B₈H₁₀ и 1,8-C₂B₉H₁₁. С использованием CoCl₂ и NaC₅H₅ были получены металлокарбораны следующих типов: C₅H₅CoC₂B_nH_{n+2}, (C₅H₅Co)₂C₂B_nH_{n+2} и C₅H₅CoC₂B_nH_{n+1} (C₅B_nH_{n+1}). Описано получение смешанных ферракарборанов из дианионов 1,7-C₂B₆H₈, 1,6-C₂B₈H₁₀ и NaC₅H₅ и FeCl₂ ¹³⁴.

Интересные результаты дало применение реакции полиэдрического расширения к металлокарборанам. Восстановление комплекса (π-C₅H₅)Co^{III}(π-1,6-C₆B₇H₉) нафталиннатрием в ТГФ и последующая его реакция с NaC₅H₅ и FeCl₂ привела к получению биметаллокарборана

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\pi\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$, в котором имеются один парамагнитный и один диамагнитный центры¹³⁵.

Кобальтаферракарборан $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Fe}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ получен щелочной деградацией комплекса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})$ в присутствии FeCl_2 и C_5H_6 ¹³⁵.

Реакция восстановленной формы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-1,6-C}_2\text{B}_7\text{H}_9)$ с NaC_5H_5 и CoCl_2 приводит к $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ ¹³⁶. Предполагается, что последний имеет структуру

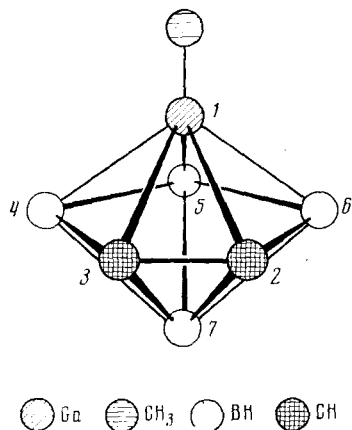


Рис. 47

икосаэдра с атомами кобальта в трех вершинах. При реакции восстановленного $[\text{Me}_4\text{N}](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-CB}_7\text{H}_8)$ с NaC_5H_5 и NiBr_2 получен биметаллический моноуглеродный металлокарборан — $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-CB}_7\text{H}_8)\text{Ni}^{\text{IV}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ¹³⁷.

В работе¹³⁷ приводятся предполагаемые структуры металлокарборанов. Продолжено исследование химических свойств некоторых металлокарборанов¹³⁸. Хотонн с сотр.¹³⁹ предприняли попытку классифицировать металлокарбораны по общему числу электронов, участвующих в образовании полиэдра. Для клозо-полиэдрических гетероборанов, содержащих один переходный металл в вершине, справедливо правило $2n+14$ электронов, для нидо-полиэдра этого типа $2n+16$ элект-

тронов и для клозополиэдров с двумя переходными металлами в вершинах — $2n+26$ электронов. Выполнен ряд рентгеноструктурных работ по металлокарборанам, подтвердивших ранее предложенные структуры: $(\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ¹⁴⁰, $(\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁴¹ и $(\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}$ ¹⁴².

ЛИТЕРАТУРА

1. W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, Benjamin, N. Y., 1963.
2. M. F. Hawthorne, Acc. Chem. Res., 1, 281 (1968).
3. L. J. Todd, Adv. in Organometal. Chem., 8, 87 (1970).
4. R. N. Grimes, Carboranes, Academic Press, N. Y.—London, 1970.
5. M. F. Hawthorne, Pure and Appl. Chem., 29, 547 (1972).
6. L. J. Todd, Pure and Appl. Chem., 30, 587 (1972); ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 429 (1972).
7. M. F. Hawthorne, Pure and Appl. Chem., 32, 475 (1972).
8. M. F. Hawthorne, G. B. Dunks, Science, 178, 462 (1972).
9. Inorg. Chem., 7, 1945 (1968).
10. R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 1642 (1964).
11. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, Там же, 90, 862 (1968).
12. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 462.
13. L. I. Zakhar'kin, V. N. Kalinin, Tetrahedron Letters, 1965, 407.
14. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ДАН, 163, 110 (1965).
15. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 87, 1818 (1965).
16. M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, Там же, 90, 879 (1968).
17. Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 471.
18. Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, 42, 2670 (1972).
19. J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, Inorg. Chem., 9, 1561 (1970).
20. M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, J. Am. Chem. Soc., 87, 3987 (1965).
21. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, P. M. Garrett, F. P. Olson, M. Reintjes, F. N. Tebbe, L. F. Warren, P. A. Wegner, D. C. Young, Inorg. Synt., 10, 91 (1967).
22. J. L. Spencer, M. Green, F. G. A. Stone, Chem. Commun., 1972, 1178.

23. J. Plešek, B. Stibr, S. Hermanek, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **3**, 29 (1973).
24. A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4437 (1965).
25. A. H. Maki, T. E. Berry, Там же, **87**, 4437 (1965).
26. D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **10**, 1559 (1971).
27. Е. Д. Герман, М. Е. Дяткина, *Ж. структ. химии*, **7**, 866 (1966).
28. R. H. Herber, *Inorg. Chem.*, **8**, 174 (1969).
29. T. Birchall, I. Drummond, Там же, **10**, 399 (1971).
30. R. G. Adler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6174 (1970).
31. M. F. Hawthorne, H. M. Ruhle, *Inorg. Chem.*, **8**, 176 (1969).
32. P. T. Greene, R. F. Bryan, Там же, **9**, 1464 (1970).
33. M. F. Hawthorne, L. F. Warren, K. P. Callahan, N. F. Travers, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2407 (1971).
34. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **10**, 594 (1971).
35. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, *Chem. Commun.*, 1965, 443.
36. C. J. Jones, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **12**, 608 (1973).
37. A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, Там же, **7**, 2288 (1968).
38. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, *ЖОХ* (в печати).
39. W. E. Geiger, D. E. Smith, *Chem. Commun.*, 1971, 8.
40. B. G. de Boer, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **7**, 2288 (1968).
41. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1663 (1968).
42. M. R. Churchill, A. H. Reis, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Там же, **92**, 4993 (1970).
43. D. J. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **8**, 2080 (1969).
44. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Там же, **10**, 863 (1971).
45. A. R. Siedle, G. M. Bodner, L. J. Todd, *J. Organometal. Chem.*, **33**, 137 (1971).
46. C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, **7**, 1517 (1968).
47. D. A. T. Young, T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, Там же, **10**, 786 (1971).
48. M. R. Churchill, K. Gold, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1222 (1969).
49. M. R. Churchill, K. Gold, *Inorg. Chem.*, **10**, 1928 (1971).
50. J. N. Francis, C. J. Jones, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4878 (1972).
51. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, 1972, 900.
52. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8391 (1972).
53. M. R. Churchill, K. Gold, *Chem. Commun.*, 1972, 901.
54. M. R. Churchill, K. Gold, *Inorg. Chem.*, **12**, 1157 (1973).
55. R. R. Rietz, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1263 (1971).
56. P. M. Garrett, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne, Там же, **93**, 1265 (1971).
57. J. Plešek, S. Hermanek, *Chem. Ind.*, 1971, 1267.
58. M. K. Kaloustian, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6679 (1972).
59. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, **89**, 470 (1967).
60. R. W. Wing, Там же, **92**, 1187 (1970).
61. D. S. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, Там же, **92**, 1173 (1970).
62. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, **92**, 1157 (1970).
63. T. E. Paxson, M. K. Kaloustian, G. M. Tom, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Там же, **94**, 4882 (1972).
64. M. R. Churchill, K. Gold, Там же, **92**, 1180 (1970).
65. R. J. Wilson, L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, **91**, 758 (1969).
66. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, **90**, 4823 (1968).
67. F. N. Tebbe, P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, Там же, **90**, 869 (1968).
68. В. А. Братцев, В. И. Станко, *ЖОХ*, **38**, 2820 (1968).
69. В. А. Братцев, В. И. Станко, *ЖОХ*, **38**, 1657 (1968).
70. Б. И. Набываев, В. И. Станко, Н. А. Труба, В. А. Братцев, *Ж. аналит. химии*, **28**, 897 (1973).
71. R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5599 (1967).
72. R. M. Wing, Там же, **90**, 4828 (1968).
73. H. W. Ruhle, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **7**, 2279 (1968).
74. E. O. Fischer, K. Ulm, *Ber.*, **95**, 692 (1962).
75. D. S. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **10**, 2587 (1971).
76. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2496 (1965).
77. A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **5**, 1189 (1966).
78. Л. И. Захаркин, А. И. Львов, *ЖОХ*, **41**, 1880 (1971).
79. W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1274 (1967).
80. Л. И. Захаркин, В. И. Кыскин, *ЖОХ*, **40**, 2234 (1970).
81. D. E. Hyatt, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer, L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3342 (1967).
82. W. H. Knoth, Там же, **89**, 3343 (1967).
83. W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **10**, 598 (1971).
84. P. A. Wegner, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3473 (1970).

85. L. J. Todd, I. C. Paul, J. L. Little, P. S. Welcker, C. R. Peterson, Там же, 90, 4489 (1968).
86. J. L. Little, P. S. Welcker, N. J. Loy, L. J. Todd, Inorg. Chem., 9, 63 (1970).
87. P. S. Welcker, L. J. Todd, Там же, 9, 286 (1970).
88. L. J. Todd, A. R. Burke, A. R. Garber, H. T. Silverstein, B. N. Storhoff, Там же, 9, 2175 (1970).
89. D. C. Beer, L. J. Todd, J. Organometal Chem., 36, 77 (1972).
90. M. F. Hawthorne, T. A. George, J. Am. Chem. Soc., 89, 7114 (1967).
91. T. A. George, M. F. Hawthorne, Там же, 91, 5475 (1969).
92. D. S. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, Inorg. Chem., 11, 377 (1972).
93. T. A. George, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 90, 1661 (1968).
94. B. M. Graybill, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 8, 1799 (1969).
95. M. F. Hawthorne, A. D. Pitts, J. Am. Chem. Soc., 89, 7115 (1967).
96. T. A. George, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 8, 1801 (1969).
97. R. W. Howard, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 91, 6499 (1968).
98. R. W. Howard, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 11, 263 (1972).
99. R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 94, 412 (1972).
100. D. A. Franz, V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, 94, 412 (1972).
101. L. G. Sneddon, R. N. Grimes, Там же, 94, 7161 (1972).
102. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1495.
103. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. И. Подвисоцкая, Там же, 1967, 2310.
104. G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 93, 2541 (1971).
105. D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Там же, 95, 1109 (1973).
106. M. R. Churchill, D. G. De Boer, Chem. Commun., 1972, 1326.
107. D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 12, 1381 (1973).
108. D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 1329.
109. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ЖОХ, 42, 714 (1972).
110. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Н. П. Левина, ЖОХ (в печати).
111. V. A. Brattsev, V. I. Stanko, J. Organometal. Chem., 55, 205 (1973).
112. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 93, 3063 (1971).
113. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 611.
114. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 7213 (1970).
115. V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, 95, 2830 (1973).
116. D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, Там же, 95, 3046 (1973).
117. A. Salzer, H. Werner, Angew. Chem. Int. Ed., 11, 930 (1972).
118. M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 896 (1968).
119. G. Popp, M. F. Hawthorne, Там же, 90, 6553 (1968).
120. G. Popp, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 10, 391 (1971).
121. Б. М. Михайлов, Т. В. Потанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1153.
122. D. A. T. Young, G. R. Willey, M. F. Hawthorne, M. R. Churchill, A. H. Reis, J. Am. Chem. Soc., 92, 6663 (1970).
123. D. A. T. Young, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Там же, 93, 5687 (1971).
124. M. R. Churchill, A. H. Reis, D. A. T. Young, G. R. Willey, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1971, 298.
125. M. R. Churchill, A. H. Reis, J. Chem. Soc. (D), 1972, 1314.
126. M. R. Churchill, A. H. Reis, Там же, 1972, 1317.
127. R. L. Voorhees, R. W. Rudolph, J. Am. Chem. Soc., 91, 2173 (1969).
128. R. W. Rudolph, R. L. Voorhees, R. E. Cochoy, Там же, 92, 3351 (1970).
129. D. C. Beer, L. J. Todd, J. Organometal. Chem., 50, 93 (1973).
130. L. J. Todd, A. R. Burke, H. Silverstein, J. L. Little, G. S. Wikholm, J. Am. Chem. Soc., 91, 3376 (1969).
131. R. N. Grimes, W. J. Rademaker, Там же, 91, 6498 (1969).
132. R. N. Grimes, W. J. Rademaker, M. L. Denniston, R. F. Bryan, P. T. Greene, Там же, 94, 1865 (1972).
133. R. Snaith, K. Wade, Intern. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. One, Vol. 1, p. 139 (1972).
134. W. J. Evans, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 4565 (1973).
135. D. F. Dustin, W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 805.
136. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Там же, 1973, 706.
137. G. G. Salentine, M. F. Hawthorne, Там же, 1973, 560.
138. C. J. Jones, J. N. Francis, M. H. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 7633 (1973).
139. C. J. Jones, W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 543.
140. F. J. Hollander, D. H. Templeton, A. Zalkin, Inorg. Chem., 12, 2262 (1973).
141. J. P. Brennan, R. N. Grimes, R. Schaeffer, L. G. Sneddon, Там же, 12, 2266 (1973).
142. F. V. Hansen, R. G. Hazell, G. Hyatt, G. D. Stucky, Acta Chem. Scand., 27, 1210 (1973).