

УДК 547.401;547.401

## МЕТАЛЛОКАРБОРАНЫ

*Л. И. Захаркин и В. Н. Калинин*

Обобщены и систематизированы литературные данные по металлокарборанам. Особое внимание удалено методам их синтеза и структурам. Рассмотрены характерные отличия металлокарборанов с  $\pi$ -связанными карборанильными лигандами от их  $\pi$ -цикlopентадиенильных аналогов.

Библиография — 134 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

## I. ВВЕДЕНИЕ

Недавно возникла и интенсивно развивается новая область химии элементоорганических соединений — химия полизадрических 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 — полизадра атомы металла. Как правило, переходные металлы связываются с карборановым фрагментом по  $\pi$ -типу, как это имеет место в их классических циклопентадиенильных производных. Связь непереходных металлов с атомами углерода и бора полизадра описывается с общих позиций многоцентровых связей, основные принципы которых применительно к производным гидридов бора изложены в монографии Липскомба<sup>1</sup>. Интенсивное развитие химии металлокарборанов, особенно за последние годы, побудило нас обратиться к написанию данного обзора, так как имеющиеся в литературе обзоры или устарели<sup>2-4</sup>, или отражают избранные работы отдельных групп авторов<sup>5-8</sup>.

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

Особое внимание в обзоре удалено 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 ЮПАК<sup>9</sup>. 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( nonагидро-1,2-дикарба-3-хрома-клозо-додекaborат)» будет называться «цезиевая соль бис(дикарболлил) хрома». Отметим, что в номенклатуре ЮПАК термины «коммо» и «клозо» обозначают замкнутую полиэдрическую систему, а термин «нидо»— структуры, содержащие открытые плоскости или мостиковые  $B-H-B$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -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. Дикарболильные комплексы переходных металлов

Икосаэдрические карбораны  $B_{10}H_{10}C_2H_2$  взаимодействуют с нуклеофильными реагентами типа алкоголятов щелочных металлов<sup>10—12</sup> и аминов<sup>13, 14</sup>. При этом происходит удаление атома бора из 3 положения *o*- и *m*-карборановых ядер и образование анионов дикарбаундекабората  $B_9C_2H_{12}^-$ . Как впервые показали Хотори с сотр.<sup>15, 16</sup>, 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<sup>17, 18</sup> и составляет 21,3. Для генерации дикарболлид-иона в некоторых случаях применяли бутиллитий<sup>19</sup>. Показано, что в сильно щелочной среде существует равновесие между анионом дикарбаундекабората и дикарболлид-ионом<sup>16</sup>; это было использовано для получения комплексов переходных металлов в водной среде. Ионы (3)-1,2- $B_9C_2H_{11}^{2-}$  и (3)-1,7- $B_9C_2H_{11}^{2-}$  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<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub><sup>2-</sup>-ионе атомы углерода являются смежными, в (3)-1,7-B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub><sup>2-</sup>—разделены атомом бора. Согласно квантовомеханическому описанию дикарболид-иона<sup>16</sup>, от пяти атомов пентагональной плоскости (B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) к вакантному вершинному расположению направлены пять атомных орбиталей предпочтительно *sp*<sup>3</sup>-гибридизации, на которых размещены шесть электронов. Комбинация этих атомных орбиталей приводит к одной сильно связывающей *a*<sub>1</sub>-орбитали, двум

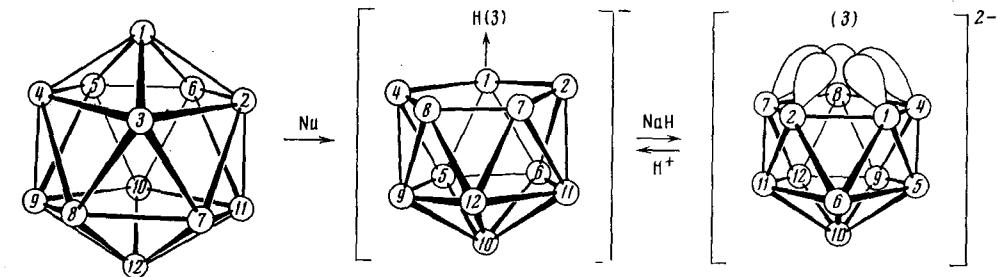
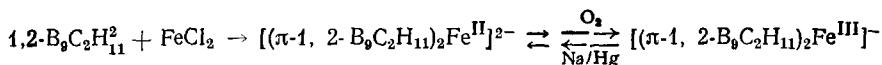


Рис. 1

вырожденным связывающим *e*<sub>1</sub>-орбиталям и двум сильно разрыхляющим *e*<sub>2</sub>-орбиталям. Шесть электронов заполняют *a*<sub>1</sub>- и обе *e*<sub>1</sub>-орбитали. При реакции дикарболид-иона с солями переходных металлов образуются дикарболильные комплексы общего типа ( $\pi$ -B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>M. Если же реакция проводится в присутствии циклопентадиенид-иона, то в некоторых случаях наблюдается образование комплексов типа ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M( $\pi$ -B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>). Рассмотрим дикарболильные комплексы по группам переходных металлов.

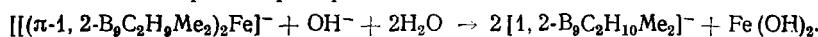
#### A. Группа железа

В группе железа (Fe, Ru, Os) дикарболильные комплексы получены только для железа. Они были первыми примерами металлокарборанов, в которых осуществляется  $\pi$ -связывание переходного металла с карборановым фрагментом<sup>15, 20</sup>. Хотя с сотр.<sup>15, 16</sup> нашли, что 1,2-дикарболид-ион реагирует с хлористым железом в тетрагидроуране (ТГФ) с образованием дианиона бис-(дикарболил) железа [ $(\pi$ -1,2-B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>]<sup>2-</sup>, в котором атом железа находится в формальной степени окисления (FCO) 2+. Этот ион легко окисляется кислородом воздуха до [ $(\pi$ -1,2-B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup>]<sup>-</sup> — аналога феррициниий-иона. Структура дикарболильных комплексов железа приведена на рис. 2. Опубликована подробная методика их синтеза в водной среде<sup>21</sup>. Комплексы Fe<sup>II</sup> предпочтительно получать восстановлением амальгамой натрия соответствующих комплексов Fe<sup>III</sup>:



Получены комплексы на основе С,С'-диметил- и С-фенил-1,2-дикарболид-ионов<sup>16</sup>. Недавно предложен метод получения дикарболильных комплексов железа через диталлиевое производное 1,2-дикарболида<sup>22</sup>. Ион бис-(дикарболил) 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  $\text{Fe}^{II}$  имеют  $d^6$ -конфигурацию и являются диамагнитными, тогда как комплексы  $\text{Fe}^{III}$  парамагнитны. При обработке смеси  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  и  $1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ -ионов хлористым железом

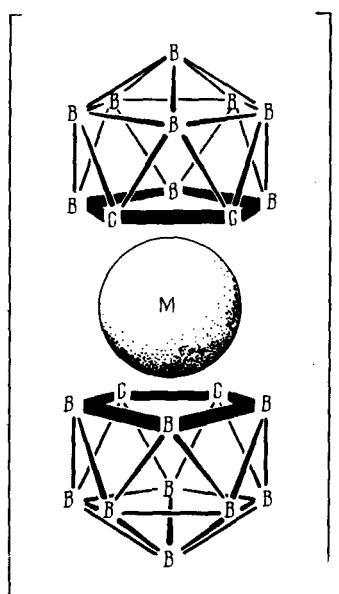


Рис. 2

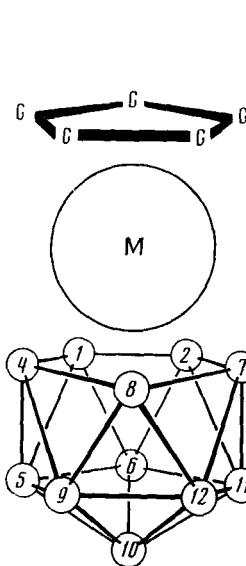
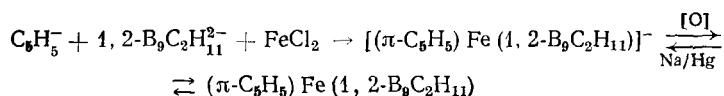
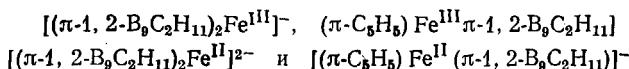


Рис. 3

в ТГФ получены с незначительным выходом  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -дикарболлилжелезные комплексы с атомом Fe в ФСО  $2+$  и  $3+$ :



Недавно предложен удобный метод синтеза нейтрального комплекса  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$  (в среде метанола) с выходом, превышающим 50%<sup>23</sup>. Была определена структура  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -дикарболлилжелеза (III)<sup>24</sup>, которая подтвердила сэндвичевый тип связывания в этом комплексе (рис. 3). Интересно, что расстояния от атома железа до углеродных атомов цикlopентадиенильного 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  $\text{Fe}^{III}$  наблюдалось наличие неспаренного электрона<sup>25</sup>. Экспериментально определенные эффективные магнитные моменты  $\text{Fe}^{III}$ -комплексов<sup>26</sup> оказались в хорошем соответствии с теоретически расчетанными<sup>27</sup>. Исследования Мёссбауэровских спектров комплексов:



показали<sup>28, 29</sup>, что значения параметров квадрупольного расщепления в них аналогичны значениям для соответствующих бис-цикlopентадиенильных производных, хотя и несколько превышают последние. При-

чиной этого является большая *s*-электронная плотность на атоме железа в дикарболильных комплексах, чем в циклопентадиенильных, что говорит о более эффективном удалении от металла *d*-электронов в первом случае вследствие их  $\pi$ -связывания.

В С-замещенных производных остаток *bis*-(1,2-дикарболил) железа (II)<sup>2-</sup> 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 ферrocенильной группы<sup>30</sup>. В работе<sup>16</sup> приведены данные <sup>1</sup>H и <sup>11</sup>B ЯМР-спектров и окислительно-восстановительные потенциалы дикарболильных комплексов железа. Последние представлены в табл. 1.

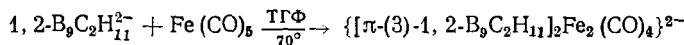
ТАБЛИЦА 1

**Потенциалы восстановления  $\pi$ -(3)-1, 2-дикарболилжелезных(III) комплексов в 50%-ном водном ацетоне**

Соединение	$E_{1/2}^{\text{мв}}$ для $M^{III} + e^- \rightarrow M^{II}$	Соединение	$E_{1/2}^{\text{мв}}$ 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
$Me_4N[(1, 2-B_9C_2H_9Me)_2Fe]$	-0,538	$(C_5H_5)Fe(1, 2-B_9C_2H_{11})$	-0,080

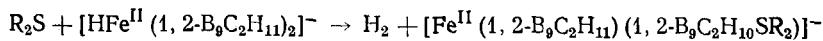
Необходимо отметить более высокую термическую стабильность и большую устойчивость к действию кислот и оснований дикарболильных комплексов железа по сравнению с их циклопентадиенильными аналогами — ферrocеном и феррицинин-ионом. В отличие от ферrocена, дикарболильные комплексы  $Fe^{II}$  быстро окисляются в комплексы  $Fe^{III}$ , которые в данном случае являются более устойчивыми.

При обработке 1,2-дикарболид-иона избытком пентакарбонила железа получен димерный карбонильный продукт с  $\pi$ -дикарболильными лигандами<sup>31</sup>:



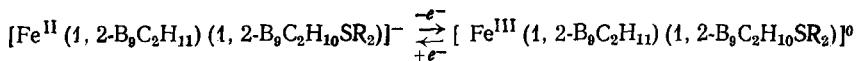
Комплекс в твердом состоянии в виде тетраметиламмониевой соли медленно разлагается на воздухе, в растворе ацетона или ацетонитрила разложение протекает быстро. Первоначально предложенное строение димера в виде *транс*-продукта<sup>31</sup> не подтвердилось, и было показано, что так же как, и  $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ , дианион  $\pi$ -карбонил-*bis*-[ $\pi$ (3)-1,2-дикарболил]железа<sup>32</sup> имеет *цик*-конфигурацию.

Химия дикарболильных комплексов железа исследована в незначительной степени. Установлено, что в сильно кислой среде (конц. HCl,  $HClO_4 - CH_3OH$ )  $[(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Fe^{II}]^{2-}$ , аналог ферrocена, протонируется<sup>33</sup>, но в ПМР-спектре  $[(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Fe^{II}H]^-$  в сильном поле не наблюдается сигнала водорода, характерного для протонированной формы ферrocена  $(C_5H_5)_2FeH^+$ . Появление в ИК-спектре  $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2FeH]^-$  полосы при  $1835\text{ cm}^{-1}$  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 схемами<sup>33</sup>. Показано, что протонированная форма *bis*-(1,2-дикарболил)-железа (II) гладко взаимодействует с диалкилсульфидами с выделением водорода и образованием B-замещенных продуктов<sup>33</sup>:



Последние легко окисляются с образованием нейтральных устойчивых

парамагнитных комплексов  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . 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

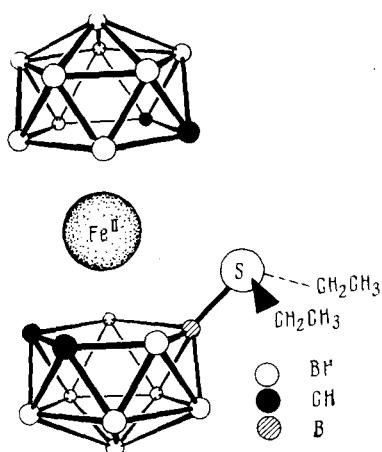


Рис. 4

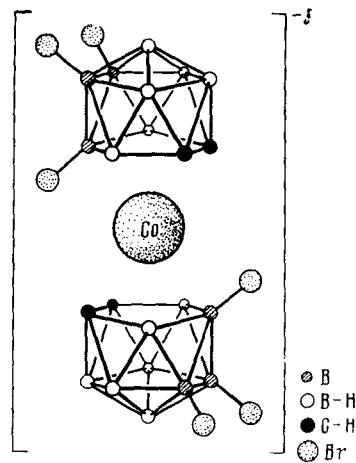
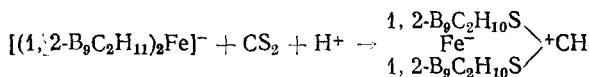


Рис. 5

первому представителю катионных бис-(дикарболовил)металлатов — комплексу  $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}\text{SEt}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}]^{+}$ <sup>33</sup>. Механизм замещения у атома бора в дикарболовильном 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  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  спектров ЯМР установлена структура борзамещенных комплексов, один из примеров которых приведен на рис. 4.

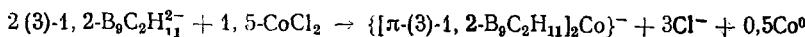
При пропускании хлористого водорода в суспензию  $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Fe}^{\text{III}}]\text{-K}^+$  в  $\text{CS}_2$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуется мостикиовый дикарболовильный комплекс с электронодефицитным углеродным атомом<sup>34</sup>:



### Б. Группа кобальта

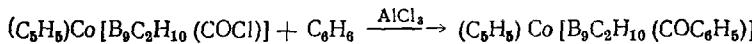
Из группы кобальта ( $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ) известны дикарболовильные комплексы только для кобальта.

При реакции 1,2-дикарболовид-иона с хлористым кобальтом с высоким выходом образуется анион бис-(1,2-дикарболовил)кобальта с атомом  $\text{Co}$  в  $\text{FCO}^{\text{3+}}$ <sup>35</sup>, являющийся аналогом кобальтициний-иона:



Аналогично получен комплекс с ионом  $(3\text{-}1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$  —  $\{\pi\text{-}(3\text{-}1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}\}^-$ . При взаимодействии  $\text{CoCl}_2$  со смесью  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ - и  $1,2\text{-}$  или  $1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ -ионов образуются нейтральные  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -(3)-дикарболлилкобальтовые комплексы<sup>16, 35</sup>.

Недавно предложены усовершенствованные методики синтеза  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\pi\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$ <sup>23, 36</sup>. Дикарболлильные комплексы кобальта могут быть получены через диталлийдикарболлид<sup>22</sup>. Рентгеноструктурный анализ цезиевой соли бис-[ $(3\text{-}1,7\text{-дикарболлил})\text{кобальта}$ ] (III)<sup>37</sup> подтвердил общий тип структуры, приведенный на рис. 2. Получен ряд  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -С-замещенных-1,2-дикарболлилкобальтовых комплексов<sup>16, 38</sup>, из которых наибольший интерес представляет  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{II}}[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{OH})]$ . При действии  $\text{CrO}_3$  на этот комплекс синтезированы С-формильное и С-карбоксильное производные<sup>38</sup>. Необычным в этом случае является более легкое окисление  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группы в  $\text{CHO}$ -группу, чем окисление последней в  $\text{COOH}$ -группу. Из кислоты получен хлорангидрид, который вступает в реакцию Фриделя — Крафтса с бензолом в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , давая кетон:

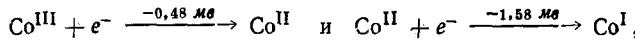


Значение  $pK_a$  кислоты  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}(\text{COOH})]$  в 50%-ном этаноле равно 3,54<sup>38</sup>.

Выделить дикарболлильные комплексы  $\text{Co}^{\text{II}}$  не удается. Это говорит о том, что первоначально образующиеся комплексы  $\text{Co}^{\text{II}}$  быстро окисляются хлористым кобальтом с образованием очень стабильных солей бис-(дикарболлил) кобальта (III), имеющих  $d^6$ -конфигурацию. Однако в пользу существования комплексов  $\text{Co}^{\text{II}}$  свидетельствуют данные по окислительно-восстановительным потенциалам, полученные методами полянографии и циклической вольт-амперометрии и указывающие на протекание одноэлектронного восстановления бис-(дикарболлил) кобальта (III) и его С-замещенных, т. е. на переход  $d^6 \rightarrow d^7$  или  $M^{\text{III}} + e^- \rightarrow M^{\text{II}}$ .

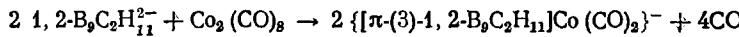
В случае незамещенного комплекса наблюдается обратимая одноэлектронная волна окисления  $M^{\text{III}}$  при +1,57 мв, на основании чего предположено существование дикарболлильного комплекса с атомом Со в ФСО 4+<sup>16</sup>. Тщательное электрохимическое исследование дикарболлильных комплексов кобальта привело к заключению, что дикарболлильный лиганд стабилизирует металл как в высшем, так и в низшем окислительном состояниях, и для  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\pi\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$  и  $[(\pi\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ , наряду с  $M^{\text{III}} + e^- \rightarrow M^{\text{II}}$ , наблюдается переход  $M^{\text{II}} + e^- \rightarrow M^{\text{I}}$  при —2,11 и —2,24 мв, соответственно<sup>39</sup>.

Бромированием рубидиевой соли  $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$  в уксусной кислоте получено гексабромпроизводное<sup>16</sup>, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа<sup>40</sup> (рис. 5), в каждом  $\pi$ -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  $\pi$ -связанных  $d^8$ -комплексов кобальта<sup>16</sup>.

С дикобальтооктакарбонилом 1,2-дикарболлид-ион образует  $\pi$ -дикарболлилдикарбонилкобальт, который легко окисляется<sup>30</sup>:



При синтезе дикарболильных комплексов в сильно щелочной среде возможна дальнейшая деградация дикарболильного лиганда в комплексе с удалением ВН-единицы. В этом случае образуется бидентатный  $\pi$ -связывающий лиганд  $B_9C_2H_{10}^{4-}$ , получивший название (3,6)-1,2-дикарбонастид-иона, взаимодействие которого с избытком соли переход-

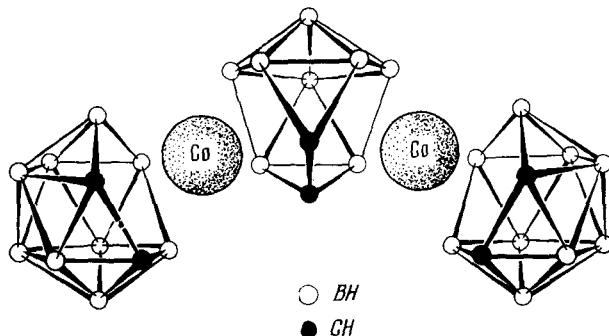


Рис. 6

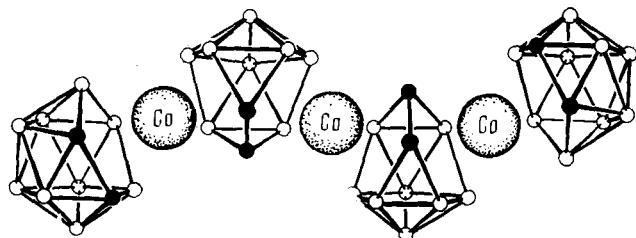
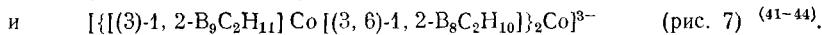
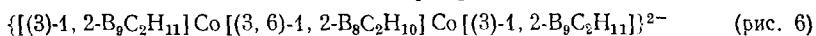


Рис. 7

ного металла и  $\pi$ -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  $[(C_5H_5)Co]_2[(3,6)-B_9C_2H_{10}]$  (рис. 8) и  $\{(C_5H_5)Co[(3,6)-1,2-B_9C_2H_{10}]\}_2Co$  (рис. 9)<sup>36</sup>. В работе<sup>45</sup> сняты  $^{11}B$  ЯМР-спектры (при 70,6 МГц) иона  $\eta[\pi-(3)-1,2-B_9C_2H_{11}]_2Co$ <sup>-</sup> 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  $C_5(\pi-1,2-B_9C_2H_{11})_2Co$  Харрис<sup>46</sup> пришел к выводу, что  $\pi$ -дикарболил и  $\pi$ -цикlopентадиенил практически неразличимы в связывании с  $Co^{III}$  и  $Fe^{II}$ , а атомы бора в дикарболильном лиганде по донорной силе близки к углеродным атомам. Однако в дальнейшем это положение было пересмотрено<sup>28</sup>.

Как заместитель, связанный через углеродные атомы лиганда, *бис*-дикарболил кобальт является слабым электроноакцептором по индукционному механизму ( $\sigma_i = -0,01 \div -0,06$ ) и донором средней силы по механизму сопряжения ( $\sigma_R = -0,07 \div -0,12$ )<sup>30</sup>. Замена одной дикарболильной группы на цикlopентадиенильную 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  $\pi$ -заместителями подтверждена электронными спектрами *бис*-(С-алкенилдикарболлил)кобальта<sup>47</sup>.

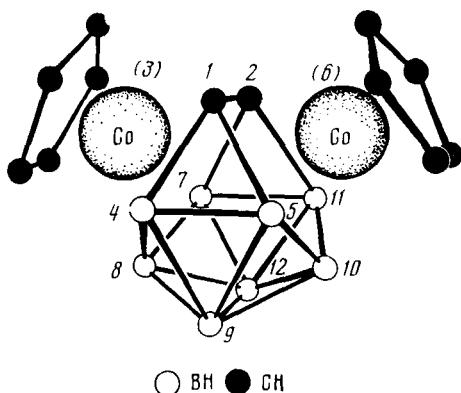


Рис. 8

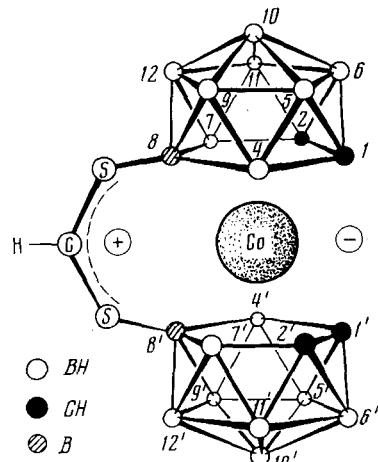


Рис. 10

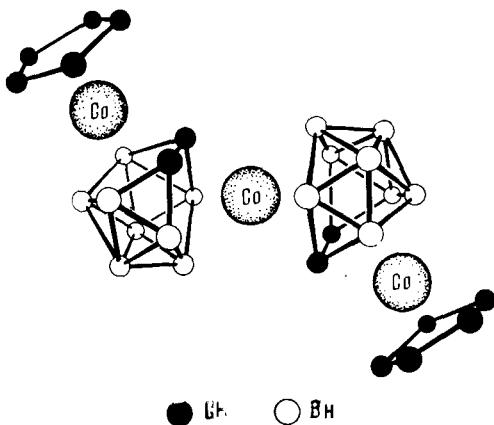


Рис. 9

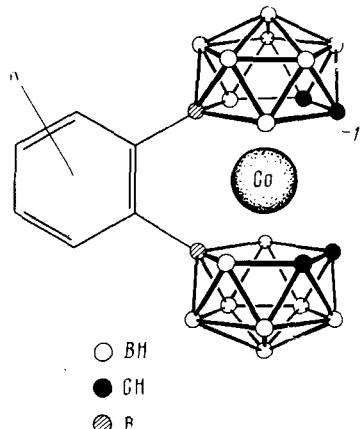
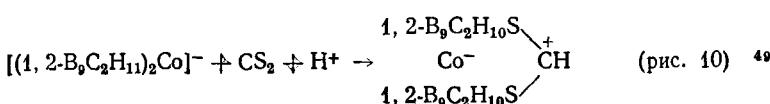
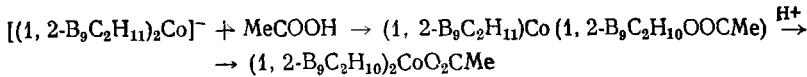


Рис. 11

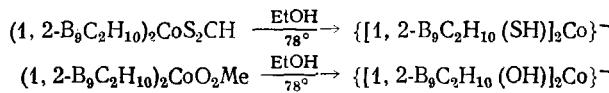
При попытке алкилирования *бис*-(дикарболлил)кобальта (III) в условиях реакции Фриделя — Крафтса Френсис и Хоторн<sup>41, 48</sup> обнаружили интересную реакцию образования мостикового производного дикарболлильного комплекса с электронодефицитным углеродным атомом. При пропускании хлористого водорода в суспензию *бис*-(дикарболлил)кобальта и  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CS}_2$  между дикарболлильными лигандами образуется мостик  $-\text{S}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{S}-$ , связанный с атомами бора лигандов:



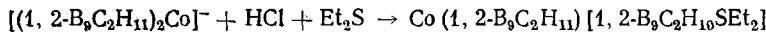
Аналогично из  $\{(3\text{-}1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}\}^-$  получен комплекс  $(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{CoS}_2\text{CH}$ . Реакция образования мостика с электронодефицитным углеродным атомом протекает и в смеси уксусная кислота — уксусный ангидрид в присутствии  $\text{HClO}_4$  в качестве катализатора:



Карбониевые ионные центры в  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{CoS}_2\text{CH}$  и  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{CoO}_2\text{CMe}$  малоактивны по отношению к протонным растворителям, по-видимому, вследствие близости отрицательного заряда на гетероатомах. Раствор  $\text{NaBH}_4$  в этаноле восстанавливает  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})\text{CoS}_2\text{CH}$  в  $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{CoS}_2\text{CH}_2]^-$  с количественным выходом. Кипящий водный этанол гидролизует мостиковые производные:

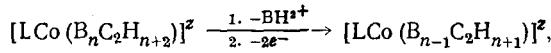


Подобно *бис*- (дикарболил) железу (II), *бис*- (дикарболил) кобальт (III) вступает в реакцию кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения в диэтилсульфиде, приводящую к нейтральному продукту<sup>33</sup>:



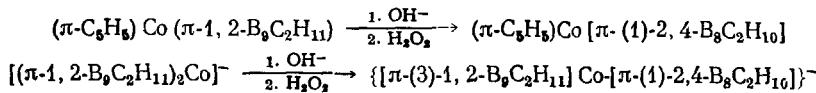
При обработке водного раствора  $\text{K}(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}$  борфторидом фенилдиазония вместо ожидаемых продуктов сочетания или арилирования наблюдается обмен катионами и образование фенилдиазониевой соли *бис*- (дикарболил) кобальта  $(\text{PhN}_2)^+[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ <sup>50</sup>. При комнатной температуре соль нерастворима в бензоле, но при нагревании выше  $60^\circ$  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 бензole 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  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\pi\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$  и  $\{(\pi\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}\}^-$  послужили исходными материалами для получения новых металлокарборанов, содержащих на один и два атома бора меньше, чем в исходных металлокарборанах<sup>51, 52</sup>. Реакция получила название «реакции полимерического сужения». Общее уравнение реакции имеет вид:



где для  $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5^-$   $z=0$ , а для  $\text{L} = (3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^-$   $z=-1$ .

При основной деградации комплексов с последующим окислением продуктов перекисью водорода образуется новый металлокарборан, содержащий в качестве одного из лигандов  $\pi\text{-}(1\text{-}2,4\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})^{2-}$ -ион (рис. 13):



Последний комплекс образует с пиридином внутреннюю соль состава

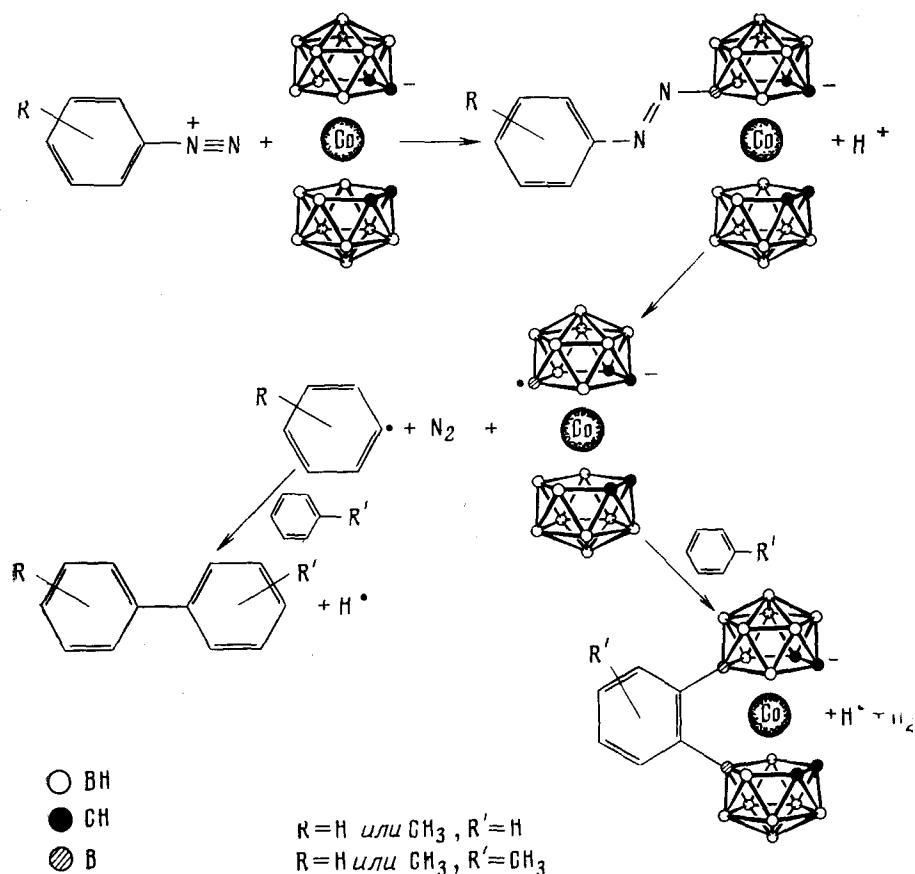


Рис. 12

$[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]Co[\pi\text{-}(1)\text{-}2,4\text{-}B_8C_2H_{10}\cdot C_5H_5N]$ <sup>51</sup>, в которой, по данным рентгеноструктурного анализа<sup>53, 54</sup>, ониевый атом азота связан с атомом бора  $\pi\text{-}(1)\text{-}2,4\text{-}B_8C_2H_{10}$ -лиганда. При окислении комплексов, содержащих  $(1)\text{-}2,4\text{-}B_8C_2H_{10}$  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  $B_8C_2H_{12}$ <sup>55-57</sup>, нидо-металлокарборан  $(C_5H_5)Co(B_7C_2H_{11})$  при нагревании до  $70^\circ$  медленно отщепляет водород и превращается в клозо-металлокарборан с  $\pi\text{-}(2)\text{-}6,7\text{-}B_7C_2H_9$ -лигандом. Однако, при  $70^\circ$   $\pi\text{-}(2)\text{-}6,7\text{-}B_7C_2H_9$ -лиганд в комплексе перегруппированывается в  $\pi\text{-}(2)\text{-}1,6\text{-}B_7C_2H_9$ . Дальнейшая перегруппировка в 1,10-изомер требует температуры  $150^\circ$ .

Изложенная последовательность реакций приведена на схеме (рис. 14). Аналогичным образом из  $[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]Co[\pi\text{-}(1)\text{-}2,4\text{-}B_8C_2H_{10}]$ - получен комплекс  $[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]Co[\pi\text{-}(2)\text{-}1,6\text{-}B_7C_2H_9]$ - (рис. 15).

Интересным свойством  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-дикарболил-кобальта}$  и его  $C,C'$ -диметильного производного является способность претерпевать газофазную перегруппировку при  $400\text{---}700^\circ$  с образовани-

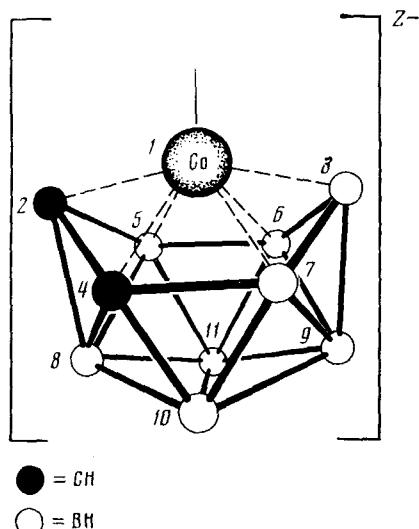


Рис. 13

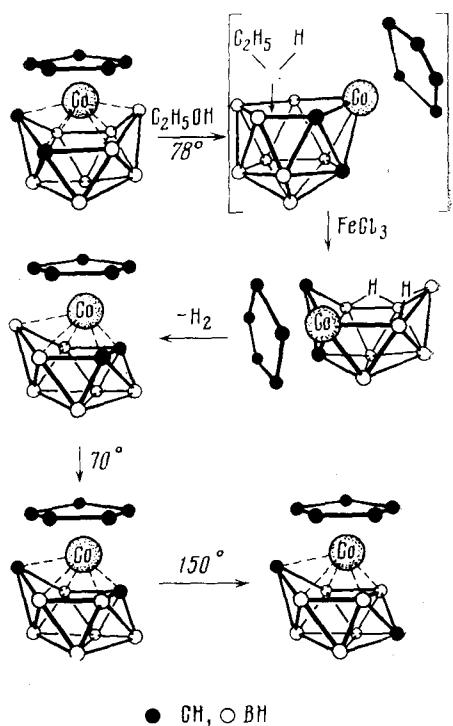


Рис. 14

ем изомерных комплексов, отличающихся расположением углеродных атомов в дикарболильном лиганде<sup>58</sup> (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 карборанов<sup>4</sup>, движущей силой перегруппировки является взаимное отталкивание углеродных атомов, являющихся наиболее электроположительными центрами в молекуле.

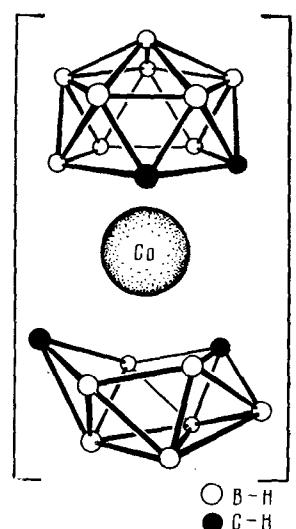


Рис. 15

### В. Группа никеля

В группе никеля (Ni, Pd, Pt) известны дикарболильные производные всех металлов. Реакцией (3)-1,2-дикарболид-иона с солями двухвалентного никеля в ТГФ или сильно щелочной среде получен парамагнитный комплекс  $d^8$ -конфигурации  $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}^{II}]^{2-}$ , который крайне легко окисляется в комплекс Ni<sup>III</sup>, имеющий  $d^7$ -конфигурацию<sup>16, 59</sup>. Окисление хлорным железом комплекса Ni<sup>III</sup> приводит к нейтральному диамагнитному комплексу (1,2-B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Ni<sup>IV</sup> с  $d^8$ -конфигурацией. Аналогично получены никелевые комплексы с (3)-1,7-B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub><sup>2-</sup>-лигандом и атомом Ni в ФСО 2+, 3+ и 4+<sup>16</sup>.

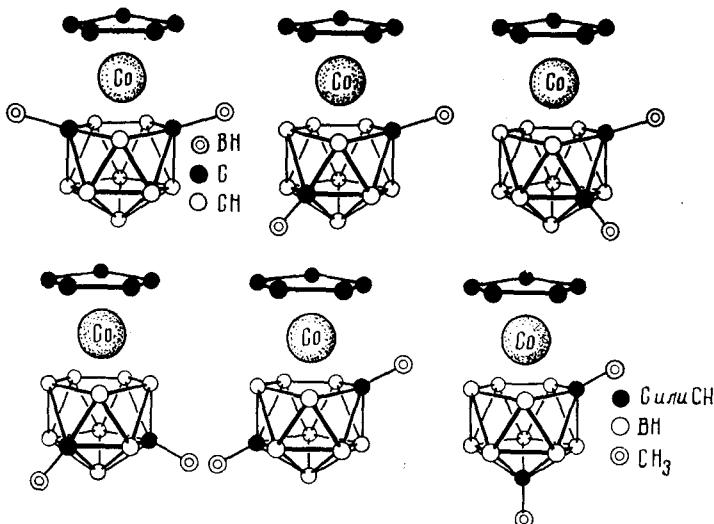


Рис. 16

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

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

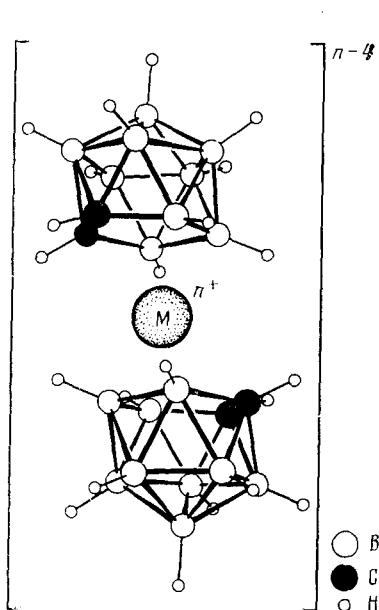


Рис. 17

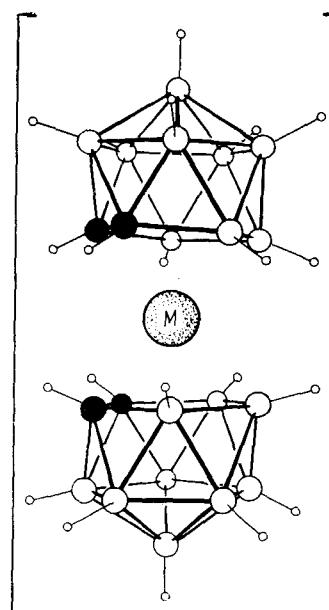


Рис. 18

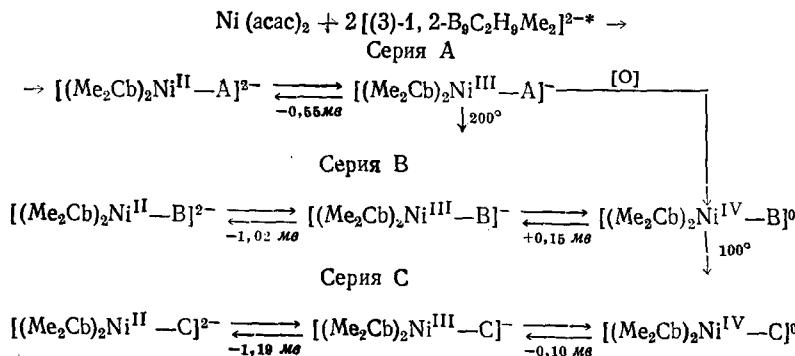
(рис. 17)<sup>60</sup>. Комплексы  $\text{Ni}^{\text{III}}$  имеют нормальную сэндвичевую структуру (рис. 2), тогда как для  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  характерна цисоидная сэндвичевая конфигурация, в которой оба углеродных атома каждого лиганда расположены по одну сторону молекулы (рис. 18)<sup>61</sup>. Это обусловливает наличие у  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}^{\text{IV}}$  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 электроноакцепторным заместителем ( $\sigma_i = 0,50 \div 0,65$ )<sup>30</sup>. Получены комплексы с С-метил- и С-фенил-1,2-дикарболильными лигандами<sup>62</sup>. В этом случае наблюдается существование энантиомеров, вследствие чего возможны три изомера: *мезо*-изомер и *dl*-рацемат. Подтверждением этому служат спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  *p*- и *m*-фторфенилзамещенных комплексов Ni<sup>IV</sup>, в которых присутствуют два сигнала фтора, отвечающих *мезо*-форме и *dl*-рацемату<sup>30</sup>.

Комплекс  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}^{\text{IV}}$  легко восстанавливается в  $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}^{\text{III}}]^-$  «жесткими» льюисовскими основаниями, при этом в небольшой степени наблюдается деградация комплекса<sup>61</sup>. Интересным свойством  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}^{\text{IV}}$  является значительная кислотность СН-связей в дикарболильном лиганде, о чем свидетельствует легко протекающий дейтерообмен с  $\text{D}_2\text{O}$  в щелочной среде, тогда как в кислых условиях ( $\text{D}_2\text{SO}_4$  в DOAc) дейтерообмен протекает медленно и затрагивает только ВН-связи лиганда. «Мягкие» льюисовские основания, например, ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) с  $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}^{\text{IV}}$  дают 1:1 аддукты, которые могут быть выделены в кристаллическом виде. Такие же аддукты получены с конденсированными ароматическими углеводородами — пиреном, нафтилином, фенантреном и ароматическими *n*-основаниями типа диметиланилина<sup>61</sup>.

На примере С, С'-дизамещенных дикарболильных комплексов никеля можно наблюдать характерные для металлокарборанов молекулярные перегруппировки. При этом возможно существование трех изомерных серий соединений: <sup>62-64</sup> 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 атоммещен 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 ( $\text{B}_4\text{C}$ ) связывающими поверхностями.

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

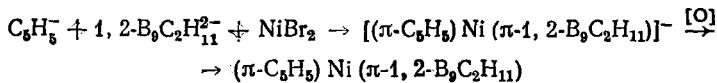


На рис. 19 приведена структура *бис*-(С, С'-диметил-1,2-дикарболлил)-никеля (IV) с одним изомеризованным лигандом.

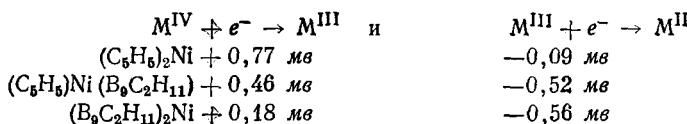
Для незамещенного *бис*-(1,2-дикарболлил)никеля (IV) превращения в серии В и С протекают при газофазной изомеризации при 300—400°<sup>62</sup>.

\*  $[(3)\text{-1}, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{Me}_2] \equiv \text{Me}_2\text{Cb}$ .

Нейтральный смешанный комплекс  $\text{Ni}^{\text{III}}$  был получен с низким выходом при реакции  $\text{NiBr}_2$  с  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  и  $1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ -ионами в ТГФ<sup>65</sup>:



Циклопентадиенильные и дикарболильные комплексы никеля обладают рядом характерных отличий. В то время как дициклопентадиенильный комплекс никеля  $d^6$ -конфигурации, т. е.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^{2+}$ , никогда выделен не был, *бис*-(дикарболил)никель(IV) является вполне устойчивым кристаллическим соединением. С этих позиций интерес представляют электрохимические превращения ( $E_{\eta}$ ) никелевых комплексов<sup>65</sup>:



Для дициклопентадиенилникеля волну, отвечающую окислению никеля в четырехвалентный, удалось наблюдать только при  $-40^\circ$ ; при температуре выше  $0^\circ$  этот комплекс быстро разлагается. В  $d^6$ -состоянии  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -дикарболилникель(VI) является более устойчивым и разлагается гораздо медленнее, чем  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^{2+}$ , однако выделить его не удалось. Большую устойчивость дикарболильных комплексов никеля объясняют более высоким отрицательным зарядом дикарболильного лиганда (2- по сравнению с 1- для цикlopентадиенильного лиганда), приводящим к меньшему эффективному положительному заряду атома никеля в  $d^6$  электронном состоянии<sup>65</sup>.

При добавлении ацетилацетоната палладия к избытку 1,2-дикарболидиона образуется нестабильный, чрезвычайно чувствительный к воздуху диамагнитный  $d^8$ -комплекс  $[(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Pd}^{\text{II}}]^{2-}$ <sup>66</sup>. Его растворы разлагаются при стоянии в течение нескольких часов, однако при быстром окислении комплекса  $\text{Pd}^{\text{II}}$  с высоким выходом образуется электрически нейтральный  $d^6$ -комплекс:



При смешении эквимолярных количеств комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pd}^{\text{IV}}$  количественно образуется  $[(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Pd}]^-$ <sup>66</sup>. Показано, что комплексы палладия полностью изоструктурны рассмотренным выше соответствующим комплексам  $\text{Ni}^{62, 66}$ . В химическом отношении между ними также наблюдается много общего. Например, нейтральный  $(1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Pd}^{\text{IV}}$  является сильной льюисовой кислотой и образует кристаллические аддукты с  $\pi$ - и  $n$ -основаниями<sup>62</sup>. Подобно никелевым комплексам *бис*- $\text{C}, \text{C}'$ -диметил-1,2-дикарболил) палладиевая система подвергается

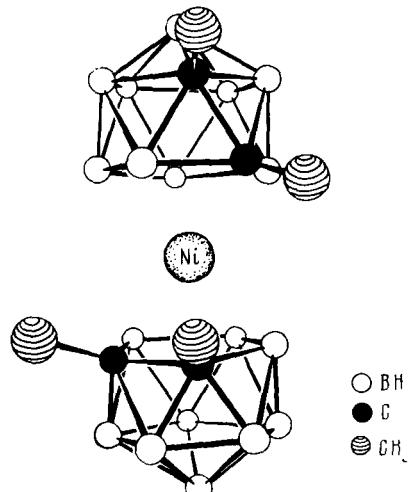
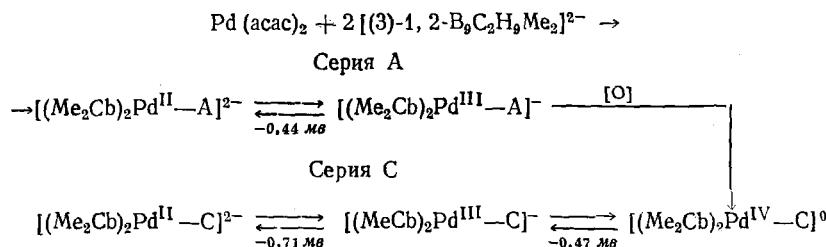
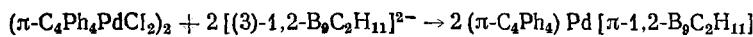


Рис. 19

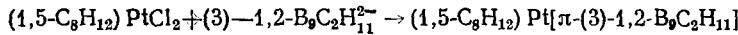
перегруппировкам, приводящим к изменению положения углеродных атомов в лигандах<sup>62</sup>.



По реакции димера  $\pi$ -тетрафенилциклогексадиенилпallадий(II) дихлорида с (3)-1,2-дикарболовид-ионом и его диметильным производным синтезированы смешанные нейтральные комплексы (выход 10%)<sup>16</sup>:



Дикарболовильное производное платины было получено при взаимодействии циклооктадиен-1,5-платинадихлорида с 1,2-дикарболовид-ионом<sup>62</sup>:



Принципиально новый путь синтеза дикарболовильных комплексов Ni, Pd, Pt предложен Стоуном с сотр.<sup>22</sup>, которые нашли, что 1,8-

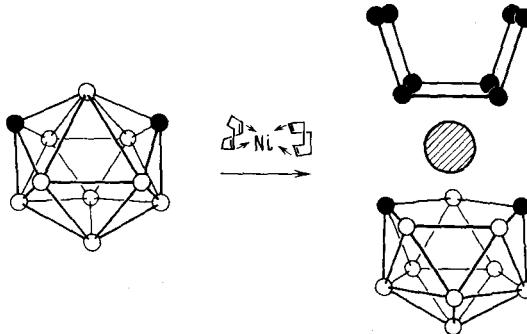


Рис. 20

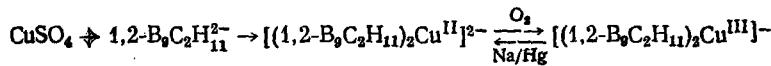
$\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ <sup>67</sup> претерпевает реакцию полизадрического расширения при действии  $\text{Ni}(\text{1,5-C}_8\text{H}_{12})_2$ ;  $(\text{1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2$ ;  $\text{Pd}(\text{трет-BuNC})_2$ ;  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  или  $\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$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

#### Г. Группа меди

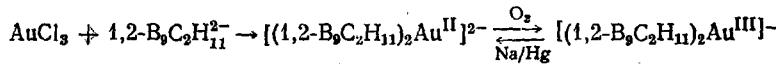
Известны дикарболовильные производные всех металлов группы меди ( $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ).

Добавление  $\text{CuSO}_4$  в сильно щелочной среде к 1,2-дикарболовид-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  $\{(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Cu}^{\text{III}}\}^{2-}$ <sup>18, 66</sup>:



Реакция  $\text{AuCl}_3$  с большим избытком 1,2-дикарболлид-иона в диметоксиэтане с последующим окислением водной перекисью водорода дает стабильный комплекс  $\{(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Au}^{\text{III}}\}^{2-}$ <sup>66</sup>. Соль диамагнитна и может быть восстановлена в парамагнитный комплекс  $\{(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Au}^{\text{II}}\}^{2-}$ :



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

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

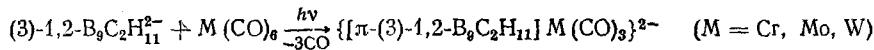
Интересно отметить, что наиболее устойчивым состоянием комплексов Cu и Au являются комплексы с атомом металла в ФСО 3+, т. е. комплексы  $\text{M}^{\text{II}}$  являются очень сильными восстановителями<sup>66</sup>.

Рентгеноструктурное исследование бис-(дикарболлильных) комплексов меди(II) и (III) показало<sup>71, 72</sup>, что они имеют искаженную сэндвичевую структуру, аналогичную комплексам  $\text{Ni}^{\text{II}}$  и  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . 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<sup>66, 71, 72</sup> объясняет наличие таких структур  $\pi$ -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  $\text{CrCl}_3$  с ионами (3)-1,2- или (3)-1,7- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$  в ТГФ приводит к парамагнитному бис-(дикарболлил)хрому с атомом металла в ФСО 3+. В отличие от изоэлектронных хромициниевых солей, которые легко гидролизуются в кислых растворах<sup>74</sup>, соли  $\{(\pi\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Cr}\}^{2-}$  стабильны на воздухе и не разлагаются горячей концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако эти комплексы разрушаются в горячем щелочном растворе, регенерируя с количественным выходом дикарболлид-ион<sup>73</sup>. Реакцией  $\text{CrCl}_3$  с  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  и  $1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$  ионами получен нейтральный  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -1,2-дикарболлилхром. По данным работы<sup>75</sup> 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 окси углерода и образованием  $\pi$ -дикарболлилметаллтрикарбонильных комплексов<sup>16, 31</sup>:



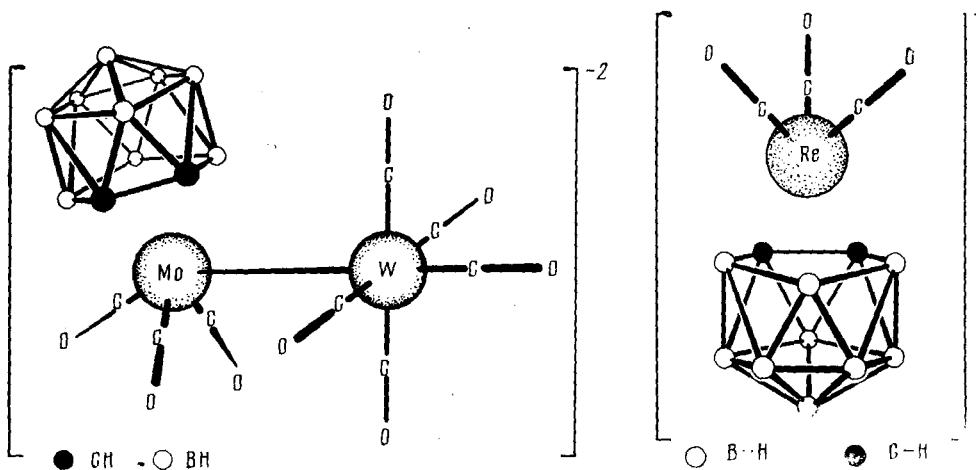
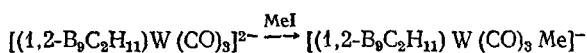
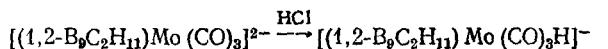


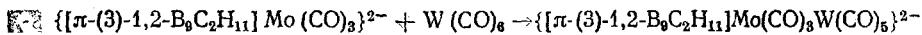
Рис. 21

Рис. 22

Полученные комплексы изоэлектронны комплексам  $(C_5H_5)M(CO)_3^-$  и вступают в реакции протонирования и алкилирования<sup>16</sup>:

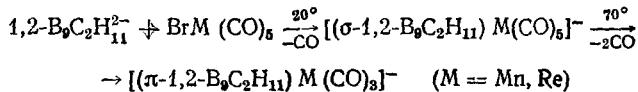


Реакции 1,2-дикарболид-иона с 2 молями  $M(CO)_6$  или реакции  $M(CO)_6$  с  $(1,2-B_9C_2H_{11})M(CO)_3^{2-}$  ( $M=Mo, W$ ) приводят к одним и тем же биядерным продуктам эмпирической формулы  $(B_9C_2H_{11})M_2(CO)_x^{2-}$  ( $x=7$  или  $8$ )<sup>16</sup>. На рис. 21 приведена структура такого биядерного комплекса, полученного по реакции:



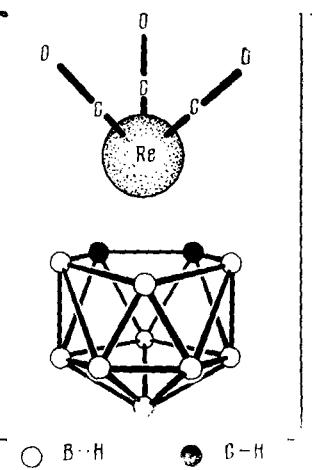
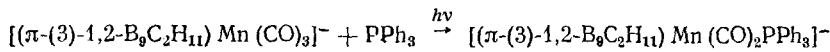
### Е. Группа марганца

Броммарганецпентакарбонил и бромренийпентакарбонил быстро взаимодействуют при комнатной температуре с 1,2-дикарболид-ионом с выделением 1 моля окси углерода. При нагревании дополнительно выделяются два моля CO и образуется  $\pi$ -дикарболилметаллтрикарбонил-анион<sup>16, 76</sup>:



Для рениевого производного проведен рентгеноструктурный анализ<sup>77</sup>. 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  $60^\circ$  в течение 12 час. одна карбонильная группа замещается на трифенилфосфиновую<sup>78</sup>:



## 2. Моно- и гетерокарболильные комплексы переходных металлов

Монокарболид-ион  $B_{10}CH_{11}^{3-}$ , легко образуется *in situ* при деаминировании и депротонировании карборана  $B_{10}H_{12}CNMe_3$  металлическим натрием в ТГФ<sup>79</sup>. Эта реакция легче и с большим выходом протекает в присутствии нафталина<sup>80</sup>. Для синтеза  $\pi$ -комплексов предложены два общих метода<sup>81-83</sup>:

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  $Na_3B_{10}CH_{11}$ .

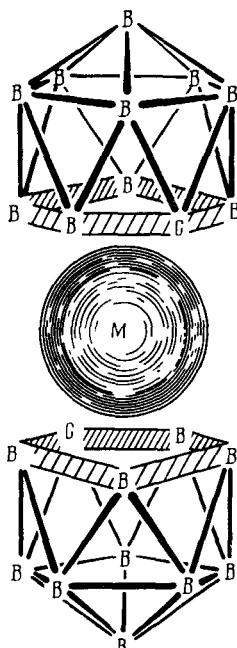


Рис. 23

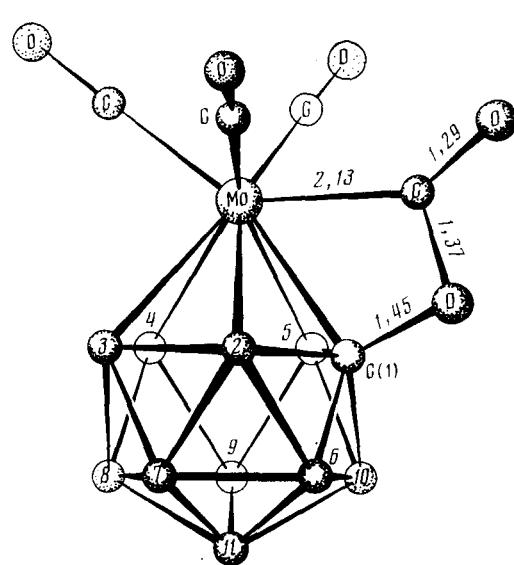


Рис. 24

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-( $\pi$ -карболильных) комплексов железа, кобальта, никеля, хрома и марганца.

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

$\pi$ -Монокарболильный лиганд стабилизирует высокое окислительное состояние металла даже в большей степени, чем  $\pi$ -дикарболильный 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+.

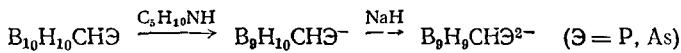
В монокарболильных комплексах, выделенных непосредственно из реакционной смеси, Mn находится в ФСО 4+, а Fe, Co и Cr—3+. Все

полученные комплексы, за исключением комплекса Mn, 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  $[(B_{10}H_{10}COH)_2Ni]^{2-}$  и  $(B_{10}H_{10}CNHMe_2)_2Ni$ , соответственно<sup>82, 83</sup>.

Муттертис и сотр.<sup>84</sup> синтезировали металлокарбораны с монокарболовым лигандом, исходя из  $B_{10}H_{13}^-$ -иона и гексакарбонилов металлов VI группы (УФ-облучение). Первоначально образующиеся анионы  $[(B_{10}H_{10}COH)M(CO)_4]^-$  с гидридом натрия дают дианионы  $[(B_{10}H_{10}COH)MCO(CO)_3]^{2-}$ , 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.

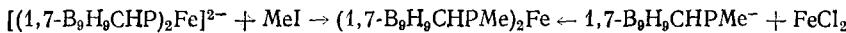
Подобно карборанам-10 ( $B_{10}H_{10}C_2H_2$ ), 1,2- и 1,7-фосфа- и -арсакарбораны при действии пиперидина дают анионы фосфа- и арсакарбаундекабората, депротонирование которых генерирует гетерокарболлид-ионы<sup>85</sup>, изоэлектронные дикарболлид-иону и способные выступать в роли π-лигандов в комплексах 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<sup>85, 86</sup>:



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<sup>85, 86</sup>. 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  $FeCl_2$ <sup>86</sup>:



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

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

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-(фосфакарболильные) комплексы с атомом металла в ФСО 2+, который не проявляет тенденций 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+<sup>85</sup>. Получены смешанные комплексы  $(1,7-B_9H_9CHPMe)Mn(SO)_3$  и  $[(1,7-B_9H_9CHP)Mn(Co)_3]^-$ <sup>86</sup>. Замещение одной карбонильной группы на трифенилfosфиновую в  $[(1,7-B_9H_9CHP)Mn \cdot (Co)_3]^-$  протекает легко при УФ-облучении<sup>78</sup>.

По реакции трифенилциклогептенилникелькарбонилбромида с 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$  в ТГФ смешанный никелевый комплекс образуется с выходом 40% <sup>87</sup>:



Взаимодействие аллилмагнийхлорида и 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$  с  $NiCl_2$  дает  $\pi$ -аллильный комплекс <sup>87</sup>:

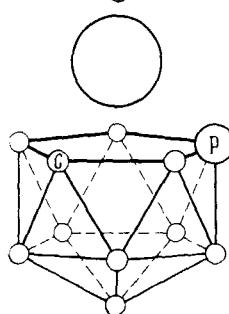
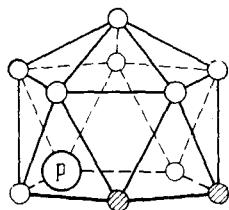
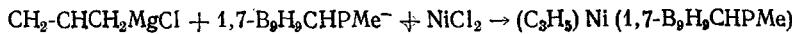


Рис. 25

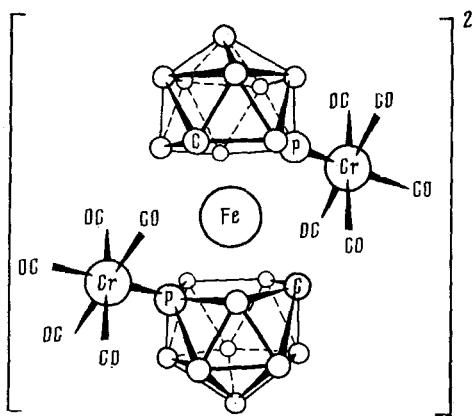


Рис. 26

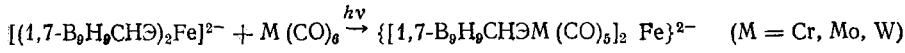
Аналогично получен и  $\pi$ -металлил- $\pi$ -fosfакарболлилникель. При пропускании окиси азота через раствор 1,7- $B_9H_9CHPMe^-$  и  $NiCl_2$  в ТГФ с низким выходом выделен нитрозильный комплекс:



Арсакарболлид-ион реагирует с переходными металлами подобно фосфакарболлид-иону. Это иллюстрируется реакцией получения  $\pi$ -циклогептадиенил- $\pi$ -1,2-арсакарболлилкобальта с атомом металла в ФСО 3+ <sup>88</sup>:



Получены арсакарболлильные комплексы марганца и железа <sup>88</sup>. Бис-(1,7-гетерокарболлил)железо(II) в условиях фотохимической реакции взаимодействует с гексакарбонилами металлов VI группы, с образованием сложных комплексов <sup>89</sup>:



В этих комплексах гетерокарболлильный лиганд  $\pi$ -связан с атомом железа и  $\sigma$ -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 $\pi\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9$

В 1,3-дикарбанидонаоборане (13),  $1,3\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{13}$ , аксиальные атомы водорода метиновых групп имеют кислый характер, и при действии гидрида натрия на карборан выделяется 1 моль  $\text{H}_2$  и образуется дианион  $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ <sup>90, 91</sup>. Реакция безводного  $\text{CoCl}_2$  с  $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$  приводит к дополнительному выделению  $\text{H}_2$  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 «запато»

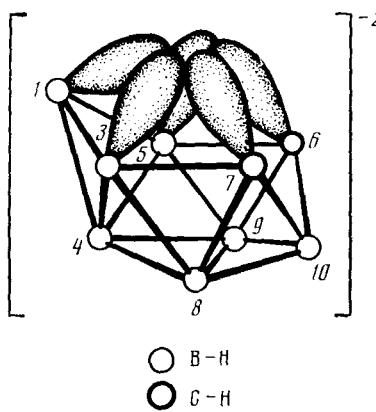


Рис. 27

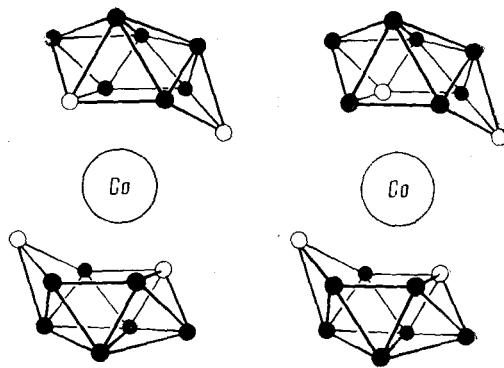
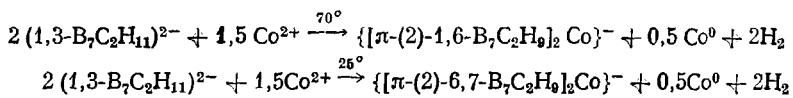


Рис. 28

(девять) — дикарбазапид-ион. При синтезе бис-(дикарбазапил)кобальта в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты с различным расположением углеродных атомов в лиганде<sup>91</sup>:



При  $70^\circ$  образуется комплекс, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа<sup>92</sup>, 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  $315^\circ$  в течение 24 часов получен третий изомер, в котором углеродные атомы находятся в 1 и 10 положениях<sup>91, 93</sup>.

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

При ацетилировании в условиях реакции Фриделя — Крафтса  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -1,6-дикарбазапилкобальта получено ацетильное производное, замещенное по атому бора<sup>94</sup>. Попытка перегруппировать соединение с 1,6-карборановой структурой в 1,10-структуре не удалась. При действии  $\text{LiAlH}_4$  на ацетильное производное соответствующего карбинала не образуется, но наблюдается изчезновение карбонильной групп-

пы. При бромировании  $(C_5H_5)Co(1,6-B_7C_2H_9)$  в  $CCl_4$  при комнатной температуре образуется  $\sigma$ -дигидробромпроизводное, наряду с незначительным количеством  $\sigma$ -трибромированного продукта. По-видимому, атомы бора связаны с атомами бора в 8 и 10 положениях лиганда<sup>94</sup>.

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

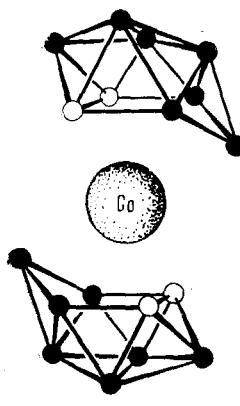


Рис. 29

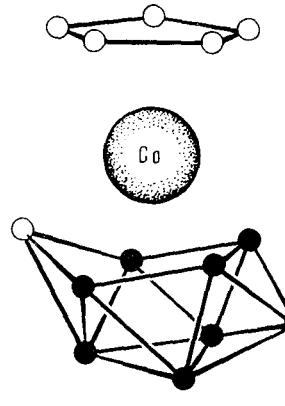


Рис. 30

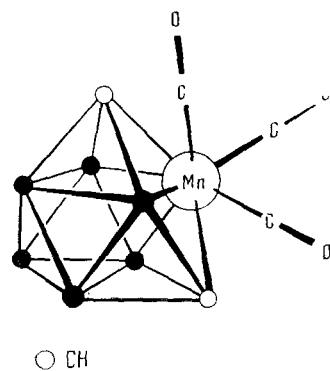


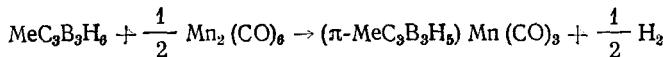
Рис. 31

ТГФ броммарганецпентакарбонилом<sup>95, 96</sup>. Однако в этом случае образовывался комплекс с  $\pi$ - $B_6C_2H_8$ -лигандом, для которого предложена структура, изображенная на рис. 31.

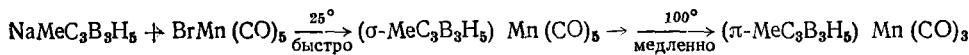
#### 4. $\pi$ -Комплексы на основе низших карборанов

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

2-Метилтрикарбагексаборан (7) реагирует с карбонилом марганца при 175—200° в запаянной трубке, при этом с количественным выходом образуется изоэлектронный аналог известного металлоцена ( $\pi$ - $C_5H_5$ )  $Mn(CO)_5$  (цимантрена)—( $\pi$ -2-Me $C_3B_3H_5$ )  $Mn(CO)_5$ , структура которого приведена на рис. 32<sup>97</sup>.



Другой метод синтеза этого комплекса состоит во взаимодействии натрийтрикарбагексабората с броммарганецпентакарбонилом<sup>98</sup>. При этом промежуточно образуется  $\sigma$ -производное, которое при нагревании переходит в  $\pi$ -комплекс:



Взаимодействие 2,3-дикарбагексаборана (8)  $C_2B_4H_8$  с пентакарбонилом железа при 240° приводит к двум  $\pi$ -комплексам<sup>99</sup>—( $\pi$ - $B_4C_2H_6$ )  $Fe(CO)_5$  (рис. 33) и ( $\pi$ - $B_3C_2H_7$ )  $Fe(CO)_5$  (рис. 34). Второй комплекс образуется также при реакции дикарбанидопентaborана (7) с пентакарбонилом железа при УФ-облучении<sup>100</sup>. Полученные комплексы же-

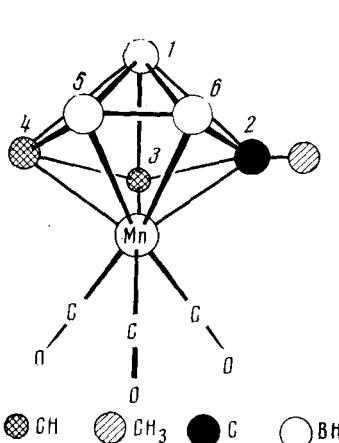


Рис. 32

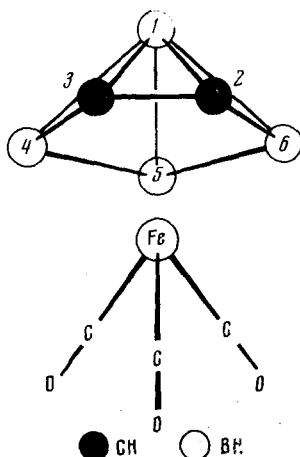


Рис. 33

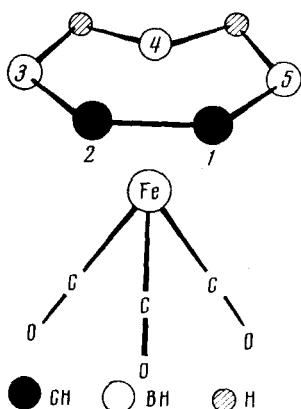


Рис. 34

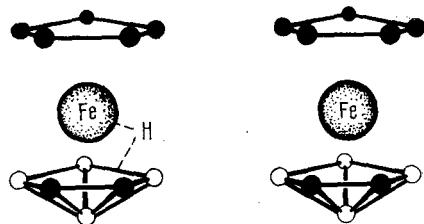
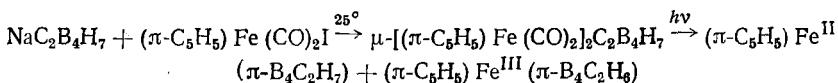


Рис. 35

леза 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  $\pi$ -карборановых комплексов железа заключается в реакции натрийдикарбагексабората с циклопентадиенилжелезодикарбонилиодидом и последующем фотохимическом разложении  $\mu$ -железного комплекса<sup>101</sup>:



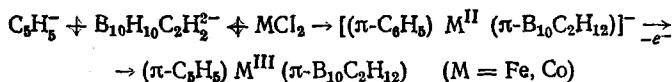
Структура обоих комплексов выведена на основании  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектров и представлена на рис. 35.

#### IV. МЕТАЛЛОКАРБОРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Метод синтеза металлокарборанов посредством восстановления кло-карборанов получил название реакции полиеидрического расширения, так как полученные металлокарбораны имеют структуру полиедра с чи-

слом вершин на единицу больше, чем в исходном карборане. Реакция полизэдрического 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 нафтalinнатрия в ТГФ до дианиона  $B_{10}H_{10}C_2H_2^{2-}$ <sup>102, 103</sup>, который взаимодействует с циклопентадиенииднатрием и с  $FeCl_2$  или  $CoCl_2$ , давая  $\pi$ -циклопентадиениил- $\pi$ -додекагидродикарбаниододекаборатжелезо (III) или кобальт (III), соответственно<sup>104, 105</sup>:



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

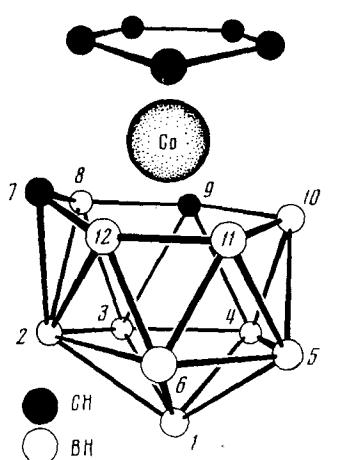


Рис. 36

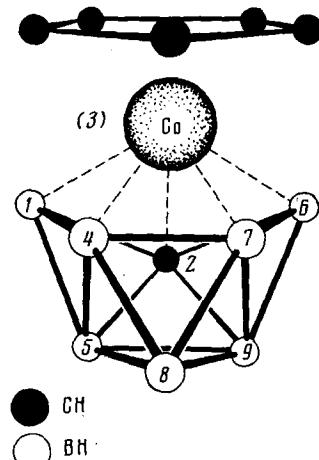
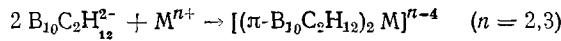


Рис. 37

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 бензole превращается в красно-оранжевый комплекс  $Co^{III}$ . Рентгеноструктурный анализ<sup>106</sup> 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).

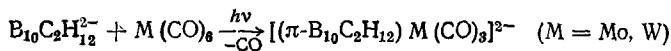
В оранжевом изомере атомы углерода занимают 6 и 7 положения, в красно-оранжевом — 5 и 7<sup>107</sup>. Основная деградация оранжевого комплекса  $(\pi-C_5H_5)Co^{III}(\pi-B_{10}C_2H_{12})$  приводит к новому металлокарборану —  $\pi$ -циклопентадиениил- $\pi$ -октагидро-2-карбанидооктабораткобальту  $[(\pi-C_5H_5)Co^{III}(\pi-2-B_7CH_8)]^-$ <sup>107, 108</sup>, 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-( $\pi$ -додекагидродикарбаниододекаборатным) комплексам (рис. 38)<sup>105, 109</sup>.

Реакция дианиона  $B_{10}C_2H_{12}^{2-}$  с гексакарбонилами молибдена и вольфрама при УФ-облучении приводит к карборанилметаллтрикарбонильным единицам<sup>105</sup>:



Захаркин и Калинин<sup>109, 110</sup> 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

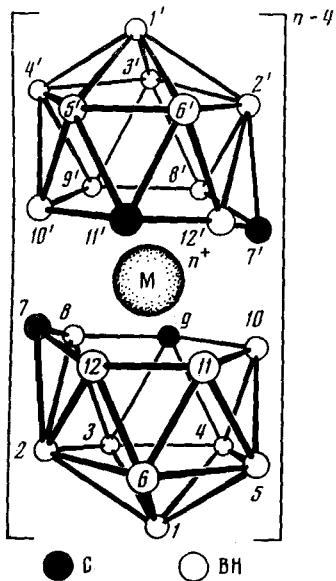


Рис. 38

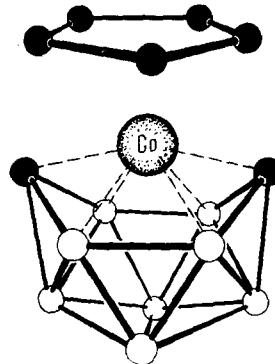
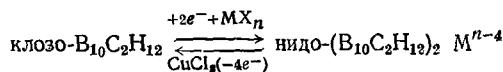


Рис. 39

атомов в  $\pi$ -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:

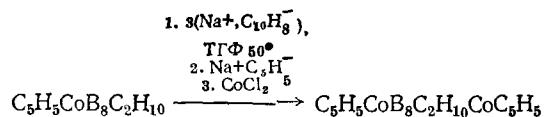


Окисление  $(B_{10}C_2H_{12})_2M^{n-4}$ -комплексов исследовалось также в работе<sup>111</sup>, однако полученные в ней результаты нуждаются в дополнительной проверке.

Реакция полиэдрического расширения, примененная к  $1,8-B_9C_2H_{11}$ -карборану, приводит к металлокарборанам, содержащим  $\pi$ -(3)-1,7-ди-карболилильный 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 продуктам<sup>112</sup>:  $(\pi-B_8C_2H_{10})Co^{III}(\pi-C_5H_5)$  (рис. 39) и  $[(\pi-$

$B_8C_2H_{10})_2Co^{III}]^-$ . В свою очередь, при обработке  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -декагидродикарбаниодекабораткобальта нафтилиннатрием с последующим добавлением цикlopентадиениднатрия и  $CoCl_2$  получен биметаллический карборановый комплекс<sup>113</sup>:



Для комплекса предложена структура с бидентатным  $\pi$ -связывающим лигандом  $B_8C_2H_{10}$  (дикарбаканастидом), который, в отличие от ранее рассмотренного (рис. 7), содержит атомы углерода в 8 и 10 положениях (рис. 40)<sup>113</sup>.

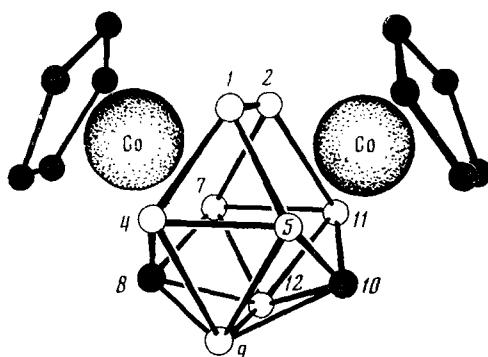


Рис. 40

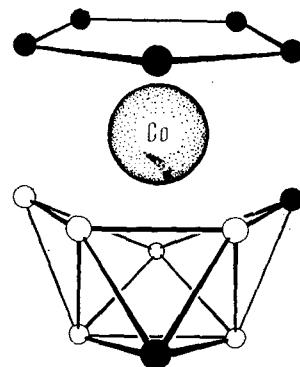
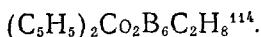


Рис. 41

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



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

Интересные результаты получены Миллером и Граймсом при применении реакции полиэдрического расширения к карборану  $2,4-B_5C_2H_7$ <sup>115</sup>. Обработка его двумя молями нафтилиннатрия дает дианион  $B_5C_2H_7^{2-}$ , взаимодействие которого с цикlopентадиениднатрием 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

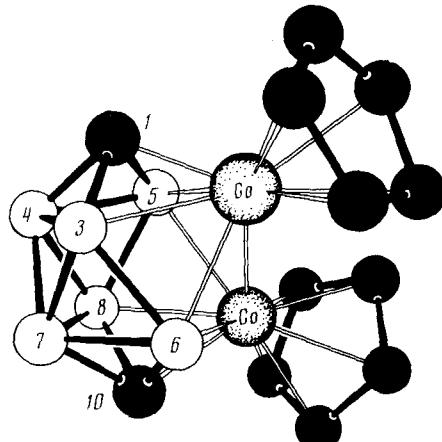


Рис. 42

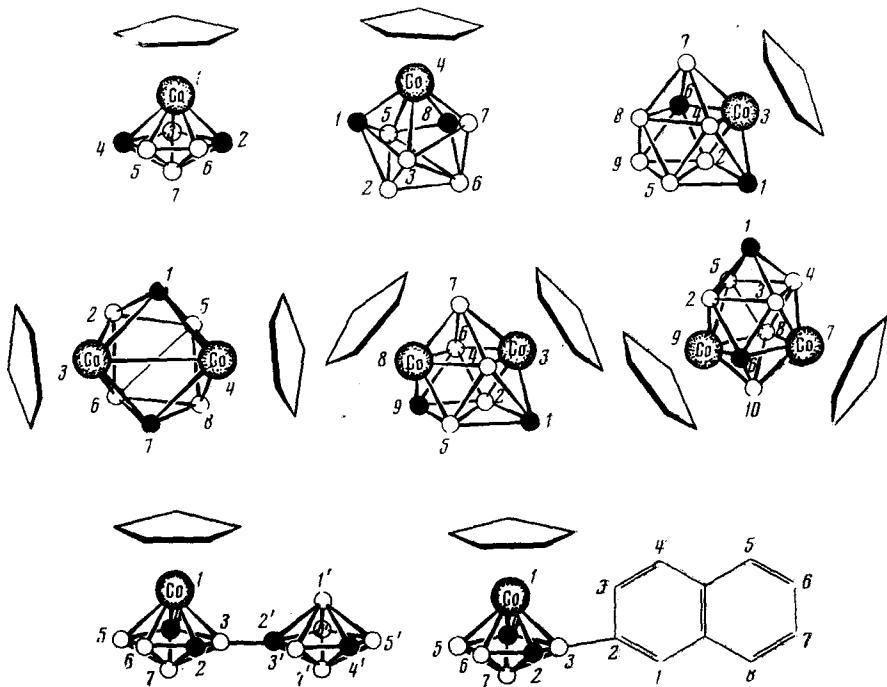


Рис. 43

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 реакций<sup>115</sup>: 1) образование  $B_5C_2H_7^{2-}$ -дианиона из  $B_5C_2H_7$  и нафтилиннатрия; 2) образование  $(\pi\text{-}B_5C_2H_7)\text{Co}^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)^{-}$ -аниона из  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NaC}_5H_5$  и  $B_5C_2H_7^{2-}$ ; 3) реакция  $(\pi\text{-}B_5C_2H_7)\text{Co}^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)^{-}$ -иона с  $B_5C_2H_7^{2-}$  по механизму а) электронного переноса и б) основной деградации, приводящая к образованию открытых металлокарборановых анионов  $(\pi\text{-}B_5C_2H_7)\text{Co}^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)^{3-}$  и  $(\pi\text{-}B_4C_2H_6)\text{Co}^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)^{3-}$ , соответственно; 4) внедрение  $\text{Co}^{2+}$ -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  $(\pi\text{-}B_{n-2}C_2H_n)\text{Co}^{III}(\pi\text{-}C_5H_5)$  и  $(\pi\text{-}B_{n-2}C_2H_n)\text{Co}_2(\pi\text{-}C_2H_5)$ ; 6) побочные реакции, связанные с депротонированием карборановых единиц и образованием их  $\sigma$ -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 систему<sup>115</sup>. Все рассмотренные выше  $\pi$ -карборановые лиганды имели объемную пространственную структуру. Граймс с сотр.<sup>116</sup> получили первые  $\pi$ -комплексы с плоскими  $\pi$ -карборановыми лигандами. Обработкой нафтилиннатрием карборана 1,6- $B_4C_2H_6$  и последующей реакцией дианиона  $B_4C_2H_6^{2-}$  с  $C_5H_5^-\text{Na}^+$  и  $\text{CoCl}_2$  получен биядерный комплекс  $[\pi\text{-}(1,7)\text{-}2,4\text{-}B_3C_2H_5]\text{Co}_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2$ , структура которого приведена на рис. 44.

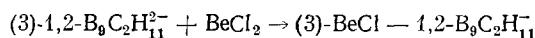
Изомерный комплекс  $[\pi\text{-}(1,7)\text{-}2,3\text{-}B_3C_2H_5]\text{Co}_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2$  получен реакцией натрийдикарбанидогексасбората  $\text{NaB}_4C_2H_7$  с  $C_5H_5^-\text{Na}^+$  и  $\text{CoCl}_2$  (рис. 44)<sup>116</sup>. Оба полученных комплекса формально являются производными  $B_3C_2H_5^{4-}$ -лиганда. В структурном отношении эти  $\pi$ -карборановые

комpleксы подобны, например, комплексу  $[Ni(C_5H_5)_3]^{+}$ <sup>17</sup>. Однако в отличие от  $[Ni_2(C_5H_5)_3]^{+}$ -системы, которая легко превращается в никелоцен при действии влаги,  $(B_3C_2H_5)Co_2(C_5H_5)_2$ -системы устойчивы к действию воды, кислорода воздуха и растворителей.

#### V. КАРБОРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

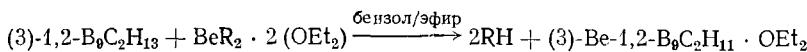
Возможность формального замещения ВН-вершин в полиэдрических карборановых структурах изоэлектронными единицами наглядно иллюстрируется, например, рассмотрением изоэлектронного ряда соединений:  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $B_{11}CH_{12}^{-}$ ,  $B_{10}C_2H_{12}^0$ , из которого следует, что ВН-единица изоэлектронна  $CH^+$ -единице<sup>4</sup>. По аналогии Ве изоэлектронен ВН-единице, поэтому можно было ожидать существования нейтрального соединения  $BeB_9C_2H_{11}$ .

Используя известную реакцию достройки дикарболлид-иона фенилборидом до икосаэдрической, структуры карборана<sup>118</sup>, Попп и Хоторн<sup>119, 120</sup> предприняли попытку достроить дикарболлид-ион хлористым бериллием:



однако получить бериллийкарборан по этой реакции не удалось.

Для синтеза бериллийкарборана был использован  $B_9C_2H_{13}$ -карборан, который можно рассматривать как дипротонированный дикарболлид-ион. При взаимодействии его с алкилметаллами должен образовываться алкан при протолизе 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<sup>119, 120</sup>:



Полученный продукт очень чувствителен к влаге и при гидролизе дает  $(3)-1,2-B_9C_2H_{12}^{2-}$ -ион.

При проведении реакции с диэтилбериллием, содержащим только  $\frac{1}{3}$  необходимого количества эфира, получен нерастворимый полимерный продукт, состоящий из звеньев икосаэдрической геометрии  $[(3)-Be-1,2-B_9C_2H_{11}]_n$ , связанных между собой Ве—Н—В-мостиками. При обработке эфирата бериллийкарборана триметилалином образуется комплекс  $(3)-[BeNMe_3]-1,2-B_9C_2H_{11}$ , структура которого приведена на рис. 45.

Михайлов и Потапова по реакции 1,2-дикарболлид-иона с этилалюминийдиходоридом в ТГФ получили алюмакарборан в виде аддукта с двумя молекулами ТГФ<sup>121</sup>:

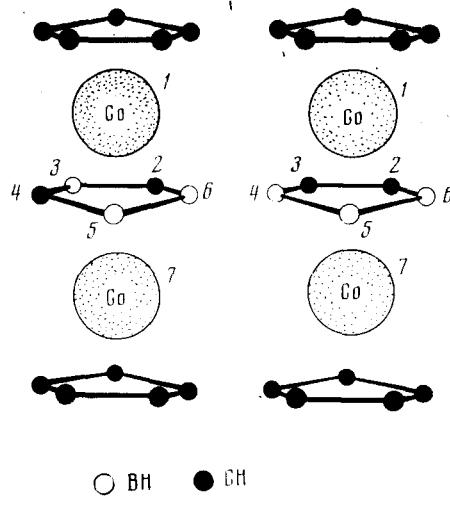
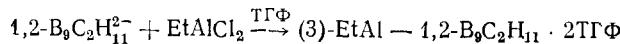
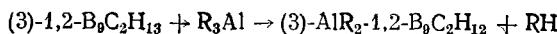


Рис. 44

Это соединение было первым представителем металлокарборанов, содержащих непереходный металл в полиэдре. В дальнейшем для синтеза алюма- и галлакарборанов была использована способность  $B_9C_2H_{13}$ -карборана к протолизу металл-углеродной связи<sup>122, 123</sup>. При смешивании эквимолярных количеств триалкилалюминия и  $B_9C_2H_{13}$  и нагревании смеси при 50° в течение 1 часа образуется 7,8- $\mu$ -диалкилалюминий-12-дикарбанидоундекаборан (13):



По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 46)<sup>124, 125</sup> 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  $B_7-B_8-B_4$  —

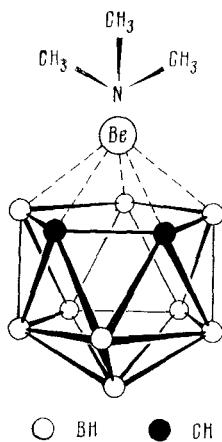


Рис. 45

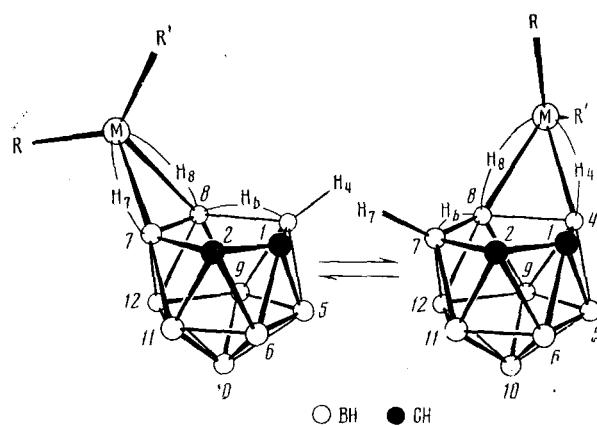
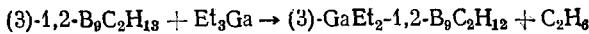
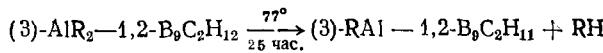


Рис. 46

$C_1-C_2$  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 установить<sup>123</sup> наличие тautомерного 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 эндo- и экзо-расположение метильных групп относительно открытой поверхности<sup>123</sup>. Аналогично получено галлиевое производное:

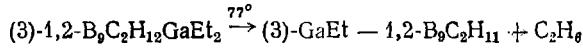


При нагревании в бензole 7,8- $\mu$ -диалкилалюминий-1,2-дикарбанидоундекаборана (13) образуется 3-алкил-3-алюма-1,2-дикарбаклозододекаборан (12):

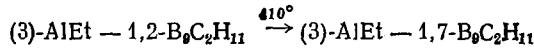


Установлено, что моноэтилалюминиевое производное имеет замкнутую икосаэдрическую структуру с  $EtAl$ -единицей<sup>122, 126</sup>. Это соединение с ТГФ дает аддукт, ранее полученный Михайловым и Потаповой.

Нагревание диэтилгаллиевого производного также приводит к образованию замкнутой структуры:



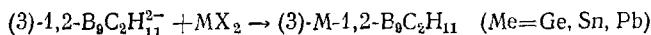
При  $410^\circ$  3-этил-3-алюма-1,2-карборан претерпевает термическую изомеризацию в газовой фазе, образуя 3-этил-3-алюма-1,7-карборан<sup>123</sup>:



Избирательное образование 1,7-изомера при изомеризации напоминает поведение карборана  $1,2\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ , который перегруппировывается в  $1,7\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$  при  $400-500^\circ$ <sup>4</sup>, но отличается от поведения других металлокарборанов, в частности  $\text{Ni}[(3)\text{-1,2-B}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{Me}_2]_2$  и  $\text{Pd}[(3)\text{-1,2-B}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{Me}_2]_2$ <sup>62, 63</sup>, для которых характерны перегруппировки, приводящие к 1,6-расположению углеродных атомов.

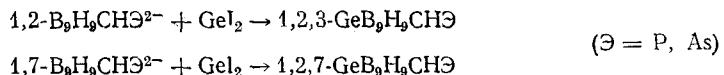
Алюма- и галлакарбораны чувствительны к действию влаги и легко гидролизуются с образованием (3)-1,2- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}$ -иона. Реакция их в бензоле с безводным  $\text{HCl}$  с количественным выходом дает (3)-1,2- $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{13}$ . Интересным свойством соединений  $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}\text{AlEt}_2$  и  $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{AlEt}_2$  является их способность образовывать с  $\text{TiCl}_4$  комплексы, растворы которых, подобно катализаторам Натта — Циглера, полимеризуют этилен<sup>123</sup>.

Дикарболид-ион взаимодействует с двухвалентными солями металлов IV Б группы с образованием продукта внедрения металла в открытую поверхность дикарболида<sup>127, 128</sup>:

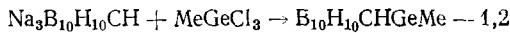


Полученные металлокарбораны устойчивы на воздухе, но в кислой и щелочной средах гидролизуются до анионов  $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$ .

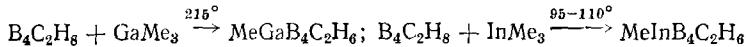
Аналогичная реакция достройки 1,2- и 1,7-фосфа- и арсакарболлид-ионов с помощью  $\text{GeI}_2$  приводит к фосфа- и арсагермакарборанам, содержащим в икосаэдрической структуре три гетероатома<sup>129</sup>:



При достройке монокарболлид-иона метилтрихлоргерманом получен гермакарборан<sup>130</sup>:



Газофазная реакция триметилгаллия или триметилиндия с 1,3-дикарбанидогексабораном (8) дает 1-метил-1-галла- или 1-метил-1-инда-2,4-дикарбаклозогептаборан (7)<sup>131, 132</sup>:



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<sup>133</sup>. Дальнейшее развитие получила реакция полизадрического расширения. Хотя с сотр.<sup>134</sup> подробно описали применение этой реакции к системам  $1,7\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ ;  $4,5\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ ;  $1,6\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ ;  $1,10\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  и  $1,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ . С использованием  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  были получены металлокарбораны следующих типов:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_2\text{B}_n\text{H}_{n+1}(\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+1})$ . Описано получение смешанных ферракарборанов из дианионов  $1,7\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ ,  $1,6\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  и  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  и  $\text{FeCl}_2$ <sup>134</sup>.

Интересные результаты дало применение реакции полизадрического расширения к металлокарборанам. Восстановление комплекса  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-1,6-C}_6\text{B}_7\text{H}_9)$  нафталиннатрием в ТГФ и последующая его реакция с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  и  $\text{FeCl}_2$  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 центры<sup>135</sup>.

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  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{C}_5\text{H}_6$ <sup>135</sup>.

Реакция восстановленной формы  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_9)$  с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  и  $\text{CoCl}_2$  приводит к  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$  и  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ <sup>136</sup>. Предполагается, что последний имеет структуру икосаэдра с атомами кобальта в трех вершинах. При реакции восстановленного  $[\text{Me}_4\text{N}](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_9)$  с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  и  $\text{NiBr}_2$  получен биметаллический моноуглеродный металлокарборан —  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_8)\text{Ni}^{\text{IV}}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>137</sup>.

В работе<sup>137</sup> приводятся предполагаемые структуры металлокарборанов. Продолжено исследование химических свойств некоторых металлокарборанов<sup>138</sup>. Хотя с сотр.<sup>139</sup> 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  $2n+16$  электронов и для клозополиэдров с двумя переходными металлами в вершинах —  $2n+26$  электронов. Выполнен ряд рентгеноструктурных работ по металлокарборанам, подтвердивших ранее предложенные структуры:  $(\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>140</sup>,  $(\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>141</sup> и  $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}$ <sup>142</sup>.

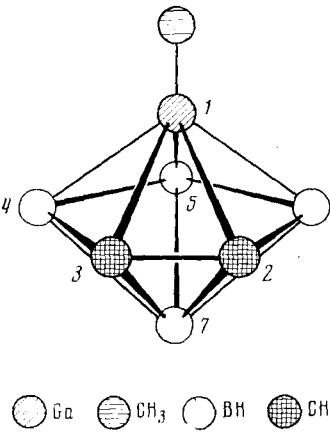


Рис. 47

титаном и для клозополиэдров с двумя переходными металлами в вершинах —  $2n+26$  электронов. Выполнен ряд рентгеноструктурных работ по металлокарборанам, подтвердивших ранее предложенные структуры:  $(\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>140</sup>,  $(\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>141</sup> и  $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}$ <sup>142</sup>.

#### 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. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, 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. Plesek, 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. Н. 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. Plesek, 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. Набиванец, 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. Кысский, *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. Подвицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1495.
103. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. И. Подвицкая, Там же, 1967, 2310.
104. G. B. Dunks, M. M. McKeown, 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, ЖХХ, 42, 714 (1972).
110. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Н. П. Левина, ЖХХ (в печати).
111. V. A. Bratsev, 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. Поганова, 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. Wiersma, 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. Holtander, 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).