

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XLII

1974 г.

Вып. 8

УДК 547.18; 547.431

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ КАРБОРАНА-12 И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В. И. Станко, В. В. Храпов и Т. А. Бабушкина

В обзоре рассмотрены результаты применения различных физических методов — рентгеноструктурного анализа, электронографии, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ядерного квадрупольного и ядерного гамма-резонанса, метода дипольных моментов — для изучения структуры и электронного строения изомеров карборана-12 и ряда его производных. Проводится сопоставление данных, полученных с помощью этих методов.

Библиография — 165 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1359
II. Рентгеноструктурные и электронографические исследования	1360
III. Теоретические расчеты	1361
IV. Дипольные моменты	1363
V. Спектроскопия ЯМР	1365
VI. Применение спектроскопии ЯКР	1372
VII. Метод ядерного гамма-резонанса	1376
VIII. Сопоставление данных различных физических методов	1377

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия карборанов к настоящему времени благодаря необычной для классической органической химии природе связей атомов бора и, особенно, углерода и способности участвовать в различных типах химических реакций таких как металлизование, электрофильное замещение и др. представляет собой одну из интересных и активно развивающихся областей элементоорганической химии.

До настоящего времени, однако, нет полной ясности в ряде вопросов, связанных с реакционной способностью и строением, с передачей влияния заместителей через икосаэдрический скелет, с динамикой структурных перестроек и др.

Трудности решения упомянутых задач методами классической химии очевидны. Вместе с тем с помощью комплекса физических методов можно существенно приблизиться к пониманию явлений, связанных с особенностями структуры и природы связей в карборановых системах.

Принимая во внимание все возрастающий интерес широкого круга исследователей к химии карборанов (число публикаций превысило пятьсот) и рассеянность информации в самых различных журналах, а также практическое отсутствие обзорных работ по применению физических методов в исследовании карборанов, представлялось полезным обобщение имеющейся информации в едином обзоре. Целью данного обзора является возможно более полное освещение состояния исследований с применением ряда известных физических методов. Поскольку в обзоре рассмотрены в основном только хорошо изученные клоэкарбораны-12 в дальнейшем приставка «клоэ» опущена.

Нумерация атомов в икосаэдре отличается от предложенной и подчиняется правилу, что 2-й атом связан с 7-м и 8-м атомами, причем второй атом углерода в изомерах соответствует 2-му для орто-, 7-му для мета- и 12-му для пара-карборанов.

Принятые обозначения: ЯМР — ядерный магнитный резонанс; ЯГР — ядерный гамма-резонанс; ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс; ХС — химический сдвиг в спектрах ЯМР; ИС — изомерный сдвиг в спектрах ЯГР; КР — квадрупольное расщепление в спектрах ЯГР и ЯКР; КССВ — константа спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР; МО ЛКАО — метод молекулярных орбиталей линейной комбинации атомных орбиталей; ССП — метод самосогласованного поля; NEMO — метод неэмпирических молекулярных орбиталей; CNDO/2 или ППДП — метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием.

II. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Многочисленные рентгеноструктурные¹⁻²¹ исследования и электронографические измерения²²⁻²⁸ карборанов-12 подтвердили точку зрения Гоффмана и Липскомба²⁹ об икосаэдрическом строении этих систем. В табл. 1 даны длины связей для некоторых из этих молекул. Найденные длины связей и углы достаточно хорошо согласуются с икосаэдрической структурой. Икосаэдрическая структура карборанов сохраняет-

ТАБЛИЦА 1

Длины связей (Å) в o-, m- и p-карборанах (по данным рентгеноструктурного анализа и электронографических исследований)

<i>o</i> -B ₁₀ H ₁₂ C ₂ ²⁷	<i>o</i> -B ₁₀ H ₁₀ C(CH ₂ Br) ₂ ³	<i>o</i> -B ₁₀ Br ₂ H ₁₀ C ₂ ⁴	<i>o</i> -B ₁₀ Br ₄ H ₈ C ₂ ⁷	<i>o</i> -B ₁₀ Cl ₈ H ₄ C ₂ ¹	<i>o</i> -B ₆ C ₂ H ₁₂ AlEt ₃ ¹⁹
C—C (1,2) 1,65 B—C (2,3) 1,708 (2,7) 1,73 B—B (3,7) 1,800 (7,11) (6,10) (10,11) (11,12) 1,787 (10,12) (9,12)	1,64 1,71 1,73 cp. 1,72 1,78 cp. 1,783 1,79 cp. 1,783 1,76 1,75 1,75 cp. 1,761 1,77 1,81	1,64 1,71 1,73 cp. 1,72 1,78 cp. 1,773 1,80 cp. 1,773 1,73 1,74 1,76 cp. 1,754 1,78 1,73	1,65 1,73 1,71 cp. 1,72 1,78 cp. 1,78 1,78 cp. 1,78 1,79 1,79 1,76 cp. 1,754 1,79 1,78	1,67 1,73 1,70 cp. 1,715 1,81 1,79 cp. 1,803 1,75 1,78 1,76 cp. 1,781 1,81 1,81	C—Al 1,561 B—C 1,697 B—B 1,777 (cp.) Al—B 2,137 Al—C 2,173
<i>m</i> -B ₁₀ H ₁₂ C ₂ ²⁷	<i>m</i> -B ₁₀ Br ₂ H ₁₀ C ₂ ¹⁴	<i>m</i> -CH ₃ CB ₁₀ H ₉ Br ₃ CH ¹⁶		<i>p</i> -B ₁₀ H ₁₂ C ₂ ²⁸	
B—C (1,2) 1,719 (1,4) (1,5) B—B (2,3) 1,828 (2,6) 1,790 (4,5) 1,83 (6,11) (5,9) (6,10) 1,816 (9,10)	1,64 1,68 cp. 1,676 1,74 1,89 1,72 cp. 1,775 1,83 1,81 1,70 1,80 cp. 1,763 1,77	B (9)—Br (9) 2,04 B (10)—Br (10) 1,99 B (12)—Br (12) 1,99 B—C cp. 1,73 B—B cp. 1,73		1,719 1,792 (в пояссе C-атомов) 1,772 (соединяющих две пентагональные пирамиды)	

ся и при замене одного атома бора в орто-карборане на другой гетероатом¹⁹ (см. табл. 1). Совокупность имеющихся данных позволяет сделать следующие заключения: 1) производные карборана-12 имеют почти правильный икосаэдрический скелет; 2) атомы углерода и бора в этих молекулах имеют необычные для широко известных соединений углерода и бора координационные числа, равные шести (пять соседей в скелете молекулы и один атом водорода); 3) длины связей в икосаэдре изменяются в следующей последовательности $B-B>B-C>C-C$.

К сожалению, рентгеноструктурными и электронографическими методами не представляется возможным изучать строение лабильных карборановых систем и динамику их различных превращений. Поэтому в последние годы все больший объем структурной информации о производных карборана-12 получают, используя другие методы — в первую очередь, методы радио и оптической спектроскопии.

III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Карбораны общей формулы $C_2B_nH_{n+2}$ представляют собой электронодефицитные молекулы, в которых число валентных электронов атомов, образующих скелет молекулы, недостаточно для того, чтобы связать все атомы в молекуле ковалентными (двухэлектронными) связями. Так, в карборане-12 в образовании 30 связей участвуют 13 электронных пар. Для объяснения строения полиэдральных молекул, а также необычного валентного состояния атома углерода привлекают представления о многоцентровых связях. На основании этих представлений Гофман и Липскомб²⁹ в 1962 г. для представителя $C_2B_{10}H_{12}$ предсказали структуру, близкую к икосаэдру. При этом, в зависимости от расположения атомов углерода в икосаэдрическом скелете, было предложено наличие трех различных изомеров. К настоящему времени^{30–32} синтезированы все три изомера карборана-12: орто-, мета- и пара-.

Для расчета структурных особенностей карборанов и их производных привлекались различные методы^{6, 7, 33–41}. Впервые для расчета распределения зарядов на атомах в молекуле карборанов-12 Гофман и Липскомб применили расширенный метод Хюккеля²⁹. В дальнейшем, по мере развития квантово-химических расчетов, для оценки электронного строения карборанов применяли различные варианты неэмпирических методов. Так, в расчетах^{6, 7, 33–38} брали диагональные матричные элементы, полученные методом МО ЛКАО ССП для B_2H_4 , C_2H_6 и B_4H_4 ³. Координаты атомов и расстояния между ними брали из экспериментальных данных (в основном из результатов рентгеноструктурного и электронографического анализов).

Распределение зарядов в низших карборанах и в молекулах $C_2B_{10}H_{12}$ позволили Липскомбу^{6, 7} сформулировать правило замещения в карборанах, которое гласит, что «Электрофильные реакции должны протекать по атомам бора, наиболее удаленным от атомов углерода». Это правило было подтверждено при исследовании электрофильного галоидирования о- и т-карборанов-12.

В дальнейшем Липскомб с соавторами^{29, 40} применил неэмпирический метод NEMO. При этом матричные элементы брали из результатов расчетов методом ССП небольших молекул простейших низших карборанов, например $B_4C_2H_6$. На основании NEMO-методов была произведена оценка зарядов на атомах углерода и бора в различных карборанах⁴⁰ (см. табл. 2).

Рассчитанные этими авторами суммарные энергии карборанов показывают, что стабильность изомеров карборана-12 должна изменяться в

последовательности мета>ортого>пара. Это находится в противоречии с экспериментальными данными, которые свидетельствуют в пользу того, что *p*-карборан более стабилен и сравним с *m*-карбораном и оба они стабильнее *o*-карборана. Таким образом, суммарные энергии, полученные с помощью NEMO-методов, не могут точно предсказать малые различия в энергиях изомеров карборанов-12. Дипольные моменты, рассчитанные для изомеров карборана-12 с помощью метода NEMO⁴⁰, превышают

ТАБЛИЦА 2

Величины расчетных значений зарядов на атомах бора в *o*-, *m*- и *p*-карборанах-12 и величины rK_a всех изомеров карборанолов-12

Карбо- ран	Система нумерации атомов кар- боранов по данным авторов обзора	Нумерация, применяе- мая в ^{29, -0, 41}	Метод Хюкеля ²⁹	rK_a карборанолов*					
				CNDO/2 ⁴¹	NEMO-1 ³⁹	NEMO-2 ⁴⁰	Δv , $\text{с} \cdot \text{м}^{-1}$	эксперимен- тально найденное	найденные из корреляцио- ных уравнений (I) и (II)
ортого-	3,6	3,6	0,081	0,05	0,36	0,10	410	$22,6 \pm 0,4$	21,0 22,3
	4,5,7,8	4,5,7,11	-0,027	0,03	0,32	0,08	320	$25,6 \pm 0,2$	26,7 26,2
	9,11	8,10	-0,162	0,02	0,13	-0,08	245	$24,7 \pm 0,3^{**}$	31,8 29,4
	10,12	9,12	-0,158	0,02	0,12	-0,09	230	$30,5 \pm 0,5$	32,3 30,0
мета-	2,6	2,6	0,101	0,04	0,38	0,12	370	$24,3 \pm 0,2$	23,5 24,0
	3,5,8,11	4,5,8,11	-0,030	0,04	0,32	0,08	300	$28,4 \pm 0,3$	28,0 27,1
	4,12	5,12	-0,026	0,03	0,31	0,07	310	$27,8 \pm 0,3$	27,3 26,6
пара-	9,10	9,10	-0,162	0,01	0,10	-0,10	260	$29,6 \pm 0,3$	30,4 28,8
	2	2	-0,031	0,03	0,29	0,06	310	$27,7 \pm 0,3$	27,3 26,6

* Величины rK_a определены методом потенциометрического титрования в CH_3CN , Bu_4NOH и спектроскопически. (I) $rK_a = 46,90 - 0,0632\Delta v \pm 0,8$; (II) $\Delta v = 1088,95 - 28,64 rK_a \pm 23$; $r = 0,9$; в пределах серий орто- и мета-карборанолов коэффициент корреляции r достигает 0,98.

** При титровании в MeCN происходит деструкция *o*-карборанола-9.

шают экспериментальные значения этих величин примерно в 2,5 раза, при сохранении последовательности изменений в триаде.

Трудоемкость и определенные недостатки неэмпирических методов расчета карборановых систем заставляют обратиться к применению полуземпирических методов МО ЛКАО, в которых наиболее сложные для вычислений интегралы в матричных элементах аппроксимируются данными, известными из опыта.

При этих допущениях метод CNDO/2 был применен⁴¹ для оценки длин связей В—В различных карборанов, стабильности молекул, распределения зарядов на атомах в карборановых скелетах, эффектов заместителей, расчета промежуточных состояний и дипольных моментов.

Рассмотрение методов, применяемых для расчета структурных особенностей карборанов-12, и сопоставление полученных результатов с данными рентгеноструктурного анализа, электронографии и метода дипольных моментов показывает, что для химика-экспериментатора наибольший интерес представляют результаты, полученные полуэмпирическими методами расчета.

Определенная информация о распределении зарядов на атомах бора была получена недавно⁴² путем определения rK_a всех возможных В-карборанолов (см. табл. 2). Хотя введение оксигруппы к атомам бора в карборанах-12 и может вызывать некоторые отклонения от распределения зарядов в незамещенных молекулах, тем не менее общая последовательность и рассчитанные величины зарядов должно коррелировать с

изменениями величин pK_a . Из табл. 2 видно, что теоретически рассчитанные значения зарядов на атомах бора носят только качественный характер.

IV. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Рентгеноструктурные исследования карборанов-12 и их С- и В-производных показали, что во всех соединениях практически сохраняется структура, близкая к икосаэдру.

Метод дипольных моментов наряду с методами радиоспектроскопии (ЯМР и ЯКР) дает весьма ценную информацию о строении производных изомеров карборана-12 и, особенно, их В-галоид-замещенных. Эта методика, развитая рядом исследователей⁴³⁻⁴⁹, оказалась весьма удобной для определения положения атомов галогена в *o*-, *m*- и *p*-карборанах. Ее основу составляет сравнение экспериментальных и рассчитанных для различных изомеров карборана-12 дипольных моментов, причем последние величины получаются, как правило, с учетом различия длин связей В—В и В—С и некоторого искажения валентных углов. Это обусловлено как нарушением идеальной симметрии икосаэдрического каркаса, так и некоторыми пространственными затруднениями между атомами галогенов, находящихся при соседних атомах бора (угол В—В—Hal равен 122° вместо предельного 120°). В основу расчетов были положены следующие величины момента связи В—Hal: *o*-карборан — 1,67 *D*, для *m*-карборана — 1,61 *D*. Если рассматривать молекулы галоидпроизводных *o*- и *m*-карборанов как идеальные икосаэдры, то момент связи В—Hal для *o*-карборана равен 1,59 *D*, а для *m*-карборана — 1,58 *D*. Поскольку дипольный момент *p*-карборана-12 равен нулю, дипольный момент 2-хлор-*p*-карборана-12 будет фактически равен моменту связи В—Cl. Найдено⁴⁷, что дипольный момент 2-хлор-*p*-карборана равен 1,47 *D*.

В табл. 3 приведены экспериментально найденные дипольные моменты различных производных карборанов и гетерокарборанов-12, а в табл. 4 сведены экспериментальные и расчетные величины дипольных моментов ряда В-галогенкарборанов. Интересно отметить, что в случае связи бор — галоген дипольный момент выше, а для связи углерод — галоген — ниже, чем дипольный момент незамещенных карборанов⁴³. Это свидетельствует в пользу того, что углеродные атомы образуют положительный, а атомы бора — отрицательный полюсы диполя. Все это в равной мере относится к *o*-, *m*-, и *p*-карбафосфоборанам и карбаарсборанам^{58, 59}.

В ряде химических и структурных исследований⁵⁰⁻⁵³ было показано, что при электрофильном галоидировании *o*-карборана в борный скелет вступают четыре атома галогена. Первый и второй атомы галогена вступают преимущественно в 10 и 12 положения, затрагивая при этом в некоторой степени, в зависимости от условий галоидирования, также 9 и 11 атомы бора *o*-карборанового ядра⁵⁴. Третий и четвертый атомы галогена затем вступают в положения 9 и 11. В *m*-карборановое ядро при электрофильном галоидировании в присутствии $\text{Fe}(\text{FeX}_3)$ вступают два атома галогена, а в присутствии AlCl_3 — четыре и более атомов^{52, 54, 55}. Первый и второй атомы вступают в основном в 9 и 10 положения. Определение места третьего и, особенно, четвертого атомов галогена по числу образующихся изомеров (принцип, впервые примененный к карборанам Висбоком и Хоторном⁵⁶), в данном случае оказалось невозможным. Это было сделано при помощи метода дипольных моментов и показано, что один из изомеров имеет строение 3 (5, 8, 11) 9, 10, а другой 4 (12) 9, 10^{44, 57}.

ТАБЛИЦА 3

Дипольные моменты изомеров карборана-12 и их производных

Соединение	$\mu_{\text{экс.}}, D$			
	в бензоле	ссылки на литературу	в циклогексане	ссылки на литературу
<i>m</i> -Карборан-12	2,76 2,85	44,45 48	2,78	43
9 (10)-Хлор- <i>m</i> -карборан	4,22	44,45		
9 (10)-Бром- <i>m</i> -карборан	4,24	44,45		
9 (10)-Иод- <i>m</i> -карборан	4,20	44,45		
9, 10-Дихлор- <i>m</i> -карборан	5,37	44,45		
9, 10-Дибром- <i>m</i> -карборан	5,40	44,45	5,14	43
9, 10-Диод- <i>m</i> -карборан	5,43	44,45		
3, 4, 9, 10-Тетрахлор- <i>m</i> -карборан	5,86	44,45		
3, 4, 9, 10-Тетрабром- <i>m</i> -карборан	6,26	44,45		
В-Декахлор- <i>m</i> -карборан	6,29 4,39 4,45	44,45 44,45 48	4,31 4,49	43 46
<i>o</i> -Карборан	4,53			
10 (12)-Хлор- <i>o</i> -карборан	5,93	44,45		
3-Бром- <i>o</i> -карборан	3,69	60		
4-Бром- <i>o</i> -карборан	4,47	60		
9-Бром- <i>o</i> -карборан	5,48	60		
10 (12)-Бром- <i>o</i> -карборан	5,90 5,98	44,45 60		
10 (12)-Иод- <i>o</i> -карборан	5,96	44,45		
10, 12-Дихлор- <i>o</i> -карборан	6,98	44,45		
10, 12-Дибром- <i>o</i> -карборан	7,18	44,45	7,21	43
10, 12-Диод- <i>o</i> -карборан	7,02	44,45		
В-Декахлор- <i>o</i> -карборан	6,36	44,45		
1-Метил- <i>o</i> -карборан	4,75	46		
1-Хлор- <i>o</i> -карборан	3,45	46	3,10	46
1-Бром- <i>o</i> -карборан	3,34	60	3,36	46
1-Метил-2-хлор- <i>o</i> -карборан	3,57	46	3,65	46
1-Метил-2-бром- <i>o</i> -карборан	3,80	46	3,80	46
<i>p</i> -Карборан	0,00	47,48		
2-Хлор- <i>p</i> -карборан	1,47	47		
1, 2-Дибром- <i>p</i> -карборан			2,82	43
1, 7-Дибром- <i>m</i> -карборан			1,64	43
бис-(Хлорофосфа- <i>o</i> -карборан)			0,73	49
<i>o</i> -Фосфакарборан	3,87	58		
<i>m</i> -Фосфакарборан	2,39	58		
<i>p</i> -Фосфакарборан	0,68	58		
<i>o</i> -Арсакарборан	4,83	59		
<i>m</i> -Арсакарборан	2,76	59		
<i>p</i> -Арсакарборан	0,5	59		

ТАБЛИЦА 4

**Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений дипольных
моментов ^{44,46,47} галоидпроизводных *o*-, *m*- и *p*-карборанов-12**

Соединение	μ изм. <i>D</i>	Возможные положения атомов галоида в ядре	μ выч. <i>D</i>
10, 12-Дихлор- <i>o</i> -карборан	6,98	9,10	6,27
10, 12-Дибром- <i>o</i> -карборан	7,18	10,12	7,28
10, 12-Диод- <i>o</i> -карборан	7,02	9,11	6,07
В-Декахлор- <i>o</i> -карборан	6,36	3,4,5,6,7,8,9, 10,11,12	6,23
9, 10-Дихлор- <i>m</i> -карборан	5,37	9,10	5,50
9, 10-Дибром- <i>m</i> -карборан	5,40	4,12	4,41
9, 10-Диод- <i>m</i> -карборан	5,43	9 (10), 4 (12) 3,9	5,21 4,83
В-Декахлор- <i>m</i> -карборан	4,39	2,3,4,5,6,7,8, 9,10,11,12	4,41

Таким образом, благодаря геометрии карборанов-12, метод дипольных моментов является эффективным инструментом в определении места заместителя в икосаэдрическом скелете молекулы.

V. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР

Ядерный магнитный резонанс при исследовании карборанов-12 применяется, в основном, в двух аспектах: для изучения электронных свойств карборановой системы и для установления строения вновь синтезированных соединений.

Выяснение электронных свойств карборановых систем, выступающих как заместитель, и эффектов проводимости в карборанах имеет большое значение для установления природы связи в полиэдральных молекулах. В работе Хоторна ⁶¹ с сотр. исследовались электронные свойства 1,2- и 1,7-дикарбадодекаборанов и были определены *o*-константы методом Тафта ⁶² из химических сдвигов ¹⁹F *m*- и *p*-фторфенильных производных *o*- и *m*-карборана. В этой работе было показано, что отрицательный индуктивный эффект ($-I$) С-замещенной *o*-карбонильной группы близок к таковому для галогенов, а ее резонансный эффект в основном состоянии близок к нулю. Для С-замещенной *m*-карбонильной группы характерен меньший индуктивный эффект и очень малый резонансный эффект, донорный по своей природе. Было определено, что в циклогексане $\sigma_i = +0,375 \pm 0,010$ и $+0,194 \pm 0,010$, а $\sigma_a = +0,003 \pm 0,005$ и $-0,039 \pm 0,05$ для 1,2- и 1,7-карбонильных групп, соответственно.

Различие в электронных свойствах карборановой системы в зависимости от атома, через который осуществляется связь его с фторфенильным заместителем, было продемонстрировано на примере 1-*o*- и 3-*o*-карборановых производных ⁶³. Было показано, что химические сдвиги атомов фтора относительно фторбензола в хлороформе составляют $\delta_p^F = -2,51$ и $-2,2$ м. д., $\delta_m^F = -2,22$ и $-0,35$ м. д. Отсюда были рассчитаны величины $\sigma_i = +0,40$ и $+0,13$; $\sigma_a = +0,01$ и $+0,06$ для 1-*o*- и 3-*o*-замещенных карборанов, соответственно.

Тем же методом Тафта по химическим сдвигам ¹⁹F *m*- и *p*-фторфенильных производных 1-*o*-, и 3-*o*- и 1-*m*-карборанов было проведено изучение зависимости электронных свойств от типа растворителя ⁶⁴.

Изучение влияния заместителей при С-атомах *o*- и *t*-карборановых систем на электронные свойства этих систем⁶⁵ показало неприменимость уравнений Тафта к оценке свойств *o*-карборанил С-замещенных групп. Это, по всей видимости, связано со специфическим «цисоидным» расположением заместителя *X* и фторфенильного кольца, что приводит к сильной зависимости химических сдвигов ¹⁹F от магнитной анизотропии заместителя. Влияние своеобразного «ортого-эффекта» было отмечено также в спектрах ЯКР ³⁵Cl для 1-CH₂Cl-2-Х-*o*-карборана⁶⁶.

Наиболее полное исследование электронных свойств карборановых систем, их анионов и металлокарборанов сделано Адлером и Хоторном⁶⁷. В этой работе подводится своеобразный итог данных по электронным свойствам карборановых молекул. Авторы⁶⁷ отмечают, что для С-замещенных *o*-карборанов (*-I*) эффект больше, чем для *t*-карборанов. Уменьшение величины σ_1 для З-замещенных *o*-карборанов (почти до нуля), подтверждает, что передача электростатического кулоновского эффекта углеродных атомов уменьшается достаточно быстро с расстоянием. Карбораны с заместителями при атомах бора, наиболее удаленных от углеродов, должны иметь заметный +*I*-эффект.

Вторым важным вопросом для понимания природы связи в карборанах является изучение передачи электронного влияния заместителей через карборановое ядро. Эту задачу пытались решить⁶⁸, изучая метилрутутные производные *o*- и *t*-карборанов 1,7-R—CB₁₀H₁₀CHgMe и 1,2-R—CB₁₀H₁₀CHgMe. Группа —HgMe служила здесь индикатором влияния заместителя, характеристикой которого являлась константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{Hg}-\text{C}-\text{H}}^{\text{19}}$. Было показано, что $J_{\text{Hg}-\text{C}-\text{H}}^{\text{19}}$ в *o*-карборанах в зависимости от R меняется весьма существенно (137,2—149,0 Гц в CCl₄). В *t*-карборанах влияние R резко ослаблено: в слабо сольватирующих растворителях $J_{\text{Hg}-\text{C}-\text{H}}^{\text{19}}$ остается постоянной в пределах ошибок измерений (135,9—136,3 Гц в CCl₄). Для *o*-карборанов в сильносольватирующих растворителях (диоксан, пиридин, ДМСО) и CH₂Cl₂ была найдена удовлетворительная корреляция

$$J_{\text{Hg}-\text{Me}}^R = J_{\text{Hg}-\text{Me}}^0 + m\sigma^*$$

для всех изученных R, кроме R=PhCH₂, MeOCH₂, H. Для последних R авторы⁶⁸ предполагают наличие внутримолекулярной координации. Указанные зависимости свидетельствуют об изменении формы электронного облака на связи Hg—Me от индукционных свойств заместителя R. К сожалению, судить непосредственно о проводимости *o*-карборанового ядра —C₂B₁₀H₁₀— по этим данным трудно, поскольку они отражают проводимость только системы o-R—C—B₁₀H₁₀—C—Hg—Me.

Очевидно, что непосредственные сведения о проводимости карборановых ядер получаются при исследовании химических сдвигов протонов связей C—H с изменением природы R у второго углеродного атома⁶⁹ (см. табл. 5). Введение атома галогена к одному из углеродных атомов *o*-карборана вызывает сдвиг сигнала протона связи C—H у второго атома в слабое поле, причем изменение химических сдвигов симбатно с σ^* галогенов (см. табл. 5), отражающее изменение их электроноакцепторных свойств. В С-галогензамещенных *p*-карборана, углеродные атомы которого расположены в противоположных вершинах икосаэдра, наблюдается антибатная зависимость между характером изменения химических сдвигов протонов C—H-связи и σ^* атомов галогена.

Передачу влияния через икосаэдрическую молекулу, содержащую трехцентровые связи, трудно описать в общепринятых в настоящее время терминах, тем не менее, характер изменения химических сдвигов C—H-связей в С-моногалогензамещенных *o*- и *p*-карборанах указы-

вает на проявление двух противоположных по направлению эффектов влияния атомов галогена на электронную плотность второго атома углерода. Для С-галогензамещенных *m*-карборанов эти эффекты компенсируют друг друга в такой степени, что химический сдвиг С—Н протона независимо от природы галогена практически мало изменяется.

ТАБЛИЦА 5

Химические сдвиги ^1H в *o*-, *m*- и *p*-С-монозамещенных карборанах в CCl_4 относительно ГМДС^{69,70}

$\text{R}(\text{C})$	σ_I	σ_R	σ^*	Карбораны		
				<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
CH_2Cl	0,14	—0,03	1,05	3,93		
CH_2Br	—	—	1,00	3,96		
CH_2I	—	—	0,85	3,88		
Cl	0,40	—0,18	2,9	3,91	2,91 (2,93)	2,55
Br	0,44	—0,16	2,8	3,85	2,87 (2,91)	2,71
I	0,44	—0,14	2,36	3,72	2,87 (2,85)	2,91
Et_2Sn	—	—		3,26	2,88	2,62
Me_2Sn	—	—		3,06	2,89	2,67
H	0,0	0,0	0,49	3,50	2,85	2,68
Me	—0,08	—0,15	0,00	3,68	2,80	2,45

Введение заместителей в карборановое ядро к атомам бора меняет химические сдвиги С—Н протонов и вид ПМР спектров⁷⁰. Так, для 10-моно-замещенных *o*-карборанов наблюдается дублетная структура, связанная с неэквивалентностью С—Н-связей, что согласуется с их строением. Рассмотрение спектров дизамещенных *o*-карборанов, а также спектров В-замещенных *m*- и *p*-карборанов позволяет сделать выводы о симметрии молекул изученных соединений. Заметное изменение химических сдвигов С—Н протонов свидетельствует о сильной проводимости влияния заместителя в карборановых ядрах (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Химические сдвиги протонов связи С—Н бор-замещенных *o*-, *m*- и *p*-карборанов^{69,70}

Соединения	$\delta, \text{м.д.}$ относительно ТМС	Соединения	$\delta, \text{м.д.}$ относительно ГМС
<i>o</i> -Карборан	3,50	10-Иод- <i>m</i> -карборан	3,03
10-Хлор- <i>o</i> -карборан	3,40; 3,54	9, 10-Дихлор- <i>m</i> -карборан	2,85
10-Бром- <i>o</i> -карборан	3,42; 3,53	9, 10-Дибром- <i>m</i> -карборан	2,98
10-Иод- <i>o</i> -карборан	3,67; 3,87	9, 10-Диод- <i>m</i> -карборан	3,14
10, 12-Дихлор- <i>o</i> -карборан	3,42	4, 9, 10-Трихлор- <i>m</i> -карборан	2,78; 3,19
10, 12-Дибром- <i>o</i> -карборан	3,63	3, 4, 9, 10-Тетрахлор- <i>m</i> -карборан	3,07
10, 12-Диод- <i>o</i> -карборан	3,94	<i>p</i> -Карборан	2,68
<i>m</i> -Карборан	2,85	2-Хлор- <i>p</i> -карборан	2,79; 3,15
10-Хлор- <i>m</i> -карборан	2,87	2-Бром- <i>p</i> -карборан	2,76; 3,13
10-Бром- <i>m</i> -карборан	2,94	2-Иод- <i>p</i> -карборан	2,74; 3,09

До сих пор все сказанное относилось к ЯМР ^1H , связанному с углеродом карборановой системы. Имеется достаточно большое число работ, в которых изучался ЯМР ^{11}B и ЯМР ^1H протонов, связанных с бо-

ром^{14, 36, 69, 71-79}. В большинстве этих работ решался второй аспект задачи — установление строения вновь синтезированных соединений.

Спектры ПМР протонов, связанных с бором, всегда сильно усложнены, как квадрупольным уширением (из-за наличия ядерного квадрупольного момента ¹¹B), так и спин-спиновым взаимодействием ¹H—¹¹B. Резкое упрощение спектров ПМР ¹H происходит при использовании гетероядерного резонанса ¹H—{¹¹B} с подачей облучающей частоты на резонансной частоте ¹¹B. В работе⁶⁹ определены химические сдвиги протонов при атомах бора, а также константы спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H-B-H}}$ для *o*-, *m*- и *p*-карборанов и их оловоорганических производных (см. табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

**Химические сдвиги протонов при атомах бора и углерода
для некоторых карборанов⁶⁹**

Соединения	Эквивалентные протоны	Химический сдвиг ¹ H, δ, м.д. относительно ТМС
<i>o</i> -Карборан	1,2	3,50
	3,6	2,12
	4,5,7,8	2,12
	9,11	2,09
	10,12	2,09
<i>m</i> -Карборан	1,7	2,85
	2,6	2,65
	3,5,8,11	2,20
	4,12	2,20
	9,10	2,20
<i>p</i> -Карборан	1,12	2,68
	2-11	2,16
<i>o</i> -Триэтилстанил-карборан	2	3,26
	3,6	2,29
	4,5	2,29
	7,8	2,29
	9,10	2,08
	10,12	2,08
<i>m</i> -Триэтилстанил-карборан	7	2,88
	2,6	2,52
	3,5	2,21
	4	2,21
	8,11	2,21
	9,10	2,21
	12	2,21
	12	2,63
<i>p</i> -Триэтилстанил-карборан	2,3,4,5,6	2,30
	7,8,9,10,11	2,21

Трудности, связанные с использованием ЯМР-спектроскопии ¹¹B, вызываются, в основном, двумя причинами: 1) уширение линий ЯМР из-за квадрупольного момента, которым обладает ядро ¹¹B и 2) на обычно используемых спектрометрах ЯМР (частоты 19, 124 и 32,08 МГц) константы спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H-B-H}}$ по порядку величины такие же, как и химические сдвиги ¹¹B. Это затрудняет отнесение частот ¹¹B для структурно-неэквивалентных атомов бора таких сложных соединений, какими являются карбораны и их производные. В последнее время при исследовании спектров ЯМР ¹¹B пользуются методом гетероядерного резонанса ¹¹B—{¹H} с использованием генератора шума для подавления спин-спинового взаимодействия ¹¹B—¹H.

ТАБЛИЦА 8

Параметры спектров ЯМР¹¹ В — {¹H} изомеров карборана-12 и их моногалогенбор- и дигалогенборзамещенных [в растворах ТГФ, ССl₄; стандарт в (MeO)₃B]

Незамещенные карбораны				Хлорборкарбораны				Бромборкарбораны				Иодборкарбораны			
Атом	δ, м. д.	¹¹ B	Ω _{11B-H}	Атом	δ, м. д.	¹¹ B	Ω _{11B-H}	Атом	δ, м. д.	¹¹ B	Ω _{11B-H}	Атом	δ, м. д.	¹¹ B	Ω _{11B-H}
o-карборан				10-хлор-o-карборан				10-бром-o-карборан				10-иод-o-карборан			
B(10, 12)	21,4	150	2	B(10)	11,5	0	1	B(10)	16,7	0	1	B(12)	20,1	160	1
B(9, 11)	28,5	160	2	B(12)	20,6	130	1	B(12)	20,0	490	1	B(9, 11)	26,5	165	2
B(3, 4, 5, 6, 7, 8)	32,8	170	6	B(9, 11)	26,9	165	2	B(9, 11)	27,4	485	2	B(3, 4, 5, 6, 7, 8)	32,5	140	6
				B(3, 4, 5, 6, 7, 8)	32,7	170	6	B(3, 4, 5, 6, 7, 8)	33,2	150	6	B(10)	36,1	0	1
				10, 12-дихлор-o-карборан				10, 12-дигалоген-o-карборан				10, 12-диод-o-карборан			
				B(10, 12)	11,4		2	B(10, 12)	18,2		2	B(9, 11)	24,0		2
				B(9, 11)	26,5		2	B(9, 11)	25,6		2	B(3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12)	31,8		8
				B(4, 5, 7, 8)	33,4		4	B(4, 5, 7, 8)	32,6		4				
				B(3, 6)	36,0		2	B(3, 6)	35,0		2				
m-карборан				9-хлор-m-карборан				9-бром-m-карборан				9-иод-m-карборан			
B(9, 10)	25,5	150	2	B(9)	17,0	0	1	B(4, 10, 12)	24,3	155	3	B(4, 12)	24,3	185	2
B(4, 12)	29,3	170	2	B(4, 12)	24,2	120	2	B(9)	27,0	0	1	B(10)	26,7	150	1
B(3, 5, 8, 11)	31,5	160	4	B(10)	27,2	180	1	B(5, 11)	30,0	170	2	B(3, 5, 8, 11)	31,0	165	4
B(2, 6)	35,5	180	2	B(5, 11)*	30,6	160	2	B(3, 8)*	31,7	165	2	B(2)*	35,1	186	1
				B(3, 8)*	31,6	120	2	B(12)*	35,5	155	1	B(6)*	37,4	180	1
				B(2)*	35,3	150	1	B(6)*	38,9	165	1	B(9)	42,5	0	1
				B(6)*	39,1	170	1								

ТАБЛИЦА 8 (окончание)

Незамещенные карбораны				Хлорборкарбораны				Бромборкарбораны				Иодборкарбораны			
АТОМ	δ, м. д.	$J_{11}\text{B}-^1\text{H}$, cps	относит. инт.	АТОМ	δ, м. д.	$J_{11}\text{B}-^1\text{H}$, cps	относит. инт.	АТОМ	δ, м. д.	$J_{11}\text{B}-^1\text{H}$, cps	относит. инт.	АТОМ	δ, м. д.	$J_{11}\text{B}-^1\text{H}$, cps	относит. инт.
				9, 10-дихлор- <i>m</i> -карборан				9, 10-дибром- <i>m</i> -карборан				9, 10-диод- <i>m</i> -карборан			
	B(9, 10)	17,8			2	B(4, 9, 10, 12)	24,0			4	B(4, 12)	22,4			4
	B(4, 12)	24,1			2	B(3, 5, 8, 11)	31,4			4	B(3, 5, 8, 11)	29,9			4
	B(3, 5, 8, 11)	32,3			4	B(2, 6)	39,6			2	B(2, 6)	36,9			2
	B(2, 6)	41,4			2						B(9, 10)	38,4			2
<i>p</i> -карборан				2-хлор- <i>p</i> -карборан				2-бром- <i>p</i> -карборан				2-иод- <i>p</i> -карборан			
B(2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)	33,2	165	1	B(2)	22,9	0	1	B(2)	30,5	0	1	B(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11)	32,0	165	8
				B(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11)	34,0	170	8	B(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11)	33,4	165	8	B(10)	36,2	150	4
				B(10)	39,0	130	1	B(10)	39,5	120	1	B(2)	46,4	0	1

* Отнесение не определенное. См. объяснения в тексте.

Некоторые данные авторов обзора (см. так же^{71, 79}) для ЯМР ¹¹B изомеров карборана-12 и ряда замещенных приведены в табл. 8. Исходя из структуры изомеров карборана-12, можно предположить из скольких линий разной интенсивности должен состоять спектр ЯМР ¹¹B—{¹H} рассматриваемого соединения. Так, в незамещенных о- и *t*-карборанах имеется четыре типа структурно-неэквивалентных атомов бора, причем в спектрах ЯМР ¹¹B—{¹H} каждого из этих соединений должно наблюдаться по четыре линии с соотношением интенсивностей 2 : 4 : 2 : 2, что и имеет место на опыте. Поскольку в *p*-карборане все атомы бора эквивалентны, то спектр ¹¹B—{¹H} этого соединения состоит из одной линии. В случае 2-галоген-*p*-карборанов и 10-галоген-*o*-карборанов спектры ¹¹B—{¹H} должны состоять из шести линий с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 2 : 2 : 1 : 1, а для 9-галоген-*t*-карборанов — из семи — 2 : 2 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1. Хотя, как следует из табл. 8, экспериментальные спектры отличаются от теоретических как по числу линий, так и по интенсивностям (вследствие перекрывания линий с близкими химическими сдвигами), тем не менее, на основании полученных данных⁷⁹, можно сделать отнесение линий в спектре ЯМР ¹¹B каждого соединения. Такое отнесение однозначно для В-моно-галоген-производных *o*- и *p*-карборанов, хотя для аналогичных производных *t*-карборанов есть некоторые затруднения. Так, отнесение линий в спектрах 9-галоген-*t*-карборанов для атомов B(5, 11) и B(3, 8), а также для B(2) и B(6) без дополнительных данных довольно затруднительно и приведенные в табл. 8 величины химических сдвигов ¹¹B для этих групп атомов могут поменяться местами.

Применение ЯМР ¹³C для исследования карборанов пока весьма ограничено. Известны только два сообщения^{80, 81} о химических сдвигах ЯМР ¹³C изомеров карборана и их некоторых аналогов (см. табл. 9).

ТАБЛИЦА 9
Химические сдвиги ¹³C некоторых карборанов в ацетоне^{80, 81}

Соединение	Химические сдвиги ¹³ C, м.д. относительно CS ₂	Соединение	Химические сдвиги ¹³ C, м.д. относительно CS ₂
1,2-B ₁₀ C ₂ H ₁₂	137,3	1,7-Me ₃ SiCB ₁₀ H ₁₀ CSiMe ₃	125,4
1,7-B ₁₀ C ₂ H ₁₂	137,4	1,7-MeSCB ₁₀ H ₁₀ CSMe	120,4
1,7-B ₁₀ C ₂ Br ₂ H ₁₀ —9,10-дибром	139,7	1,12-B ₁₀ C ₂ H ₁₂	129,3

Следует ожидать, что на химические сдвиги ¹¹B и ¹³C в близком химическом окружении будут оказывать влияние одни и те же факторы. Было замечено, что при замещении в карборанах изменение химических сдвигов для этих ядер происходит в одном и том же направлении.

О наблюдении спектров ЯМР ³¹P для производных фосфакарбадодекаборана⁸² имеется только упоминание.

До сих пор мы говорили о спектрах ЯМР-высокого разрешения для ядер различных атомов, образующих карборановый скелет. Весьма перспективным является применение спектроскопии ЯМР широких линий и метода спинового эха, которые позволяют изучить геометрию взаимного расположения, подвижности молекул, исследовать обменные процессы и динамику движений в твердых телах.

Опубликована только одна работа⁸³, в которой метод ЯМР-широких линий, наряду с калориметрическими и рентгеноструктурными данными использовался для изучения молекулярной подвижности в кри-

сталических *o*- и *m*-карборанах. Вся совокупность полученных данных свидетельствует в пользу того, что реориентационный беспорядок в кристаллических карборанах имеет кинетическую природу. Для орто-изомера наблюдается фазовый переход при температуре $4,0 \pm 3,0^\circ$. Изменение величин второго момента линий протонов в спектрах ЯМР изомеров карборана в зависимости от температуры показало, что молекулярные реориентационные движения существуют вплоть до -130° . Трудно переоценить эти первые экспериментальные данные, которые открывают новые направления в изучении особенностей кристаллического строения карборанов и понимания динамики движений молекул в твердых телах.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯКР

Данные ЯКР представляют собой совершенно новый тип сведений о строении молекул и позволяют определять характер объемного распределения электронов вблизи ядра изучаемого атома.

Хотя ядра атомов бора, образующих карборановый скелет, и имеют квадрупольные моменты, но чисто квадрупольные исследования выполнены не на ядрах бора (из-за экспериментальных сложностей), а на ядрах галогенов (^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I), входящих в состав различных производных *o*-, *m*- и *p*-карборанов^{53, 84-92} (см. табл. 10). Для галогенпроизводных карборанов спектроскопия ЯКР ^{35}Cl и ^{79}Br была впервые использована⁸⁴ в 1965 г. для выяснения природы карборанового ядра как заме-

стителя в системах: $\text{o-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ и $\text{o-HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$

(I), где $n=1, 2, 3, 4\dots$ (ряд I) и исследования проводимости влияния через карборановое ядро в системе $\text{o-Y}-\text{CH}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2-\text{Y}$ (II) (ряд II, $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$).

Было найдено, что *o*-карборановая система обладает сильными электроноакцепторными свойствами, занимая промежуточное положение между NO_2 и $-\text{COOH}$ -группами. По частотам ЯКР была оценена величина σ -Гаммета для *o*-карборанильного заместителя: $0,4 \pm 0,2$, что хорошо согласуется с оценками σ_1 и σ_2 параметров по ЯМР спектрам. В работе⁸⁴ был также определен коэффициент затухания передачи влияния заместителя X по цепи, состоящей из метиленовых групп для ряда I (см. выше), который оказался равным $0,44 \pm 0,01$. Исследование проводимости самого карборанового ядра на примере сравнения частот ЯКР ^{35}Cl в ряду II с $\text{Y}=\text{Cl}$ и в ряду I с $n=1$ с частотами для $\text{ClCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ показало, что углеродные атомы карборанового ядра обладают проводимостью. Сильные электроноакцепторные свойства $\text{CH}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ и $\text{Ph}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ заместителей явствуют и из изучения ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br соответствующих галогенсодержащих ртутьорганических соединений⁸⁸. Сравнение частот ЯКР ^{35}Cl и ^{127}I 2-галоген-*p*-карборанов, 9-галоген-*m*-карборанов и 10-галоген-ортокарборанов^{86, 87} показывает, что полярность связи В-галоген уменьшается в ряду *o*-карборан, *m*-карборан, *p*-карборан, что согласуется с изменением реакционной способности этих изомеров.

В ряде работ^{66, 90-93} были исследованы спектры ЯКР ^{35}Cl системы $\text{o-XC-B}_{10}\text{H}_{10}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, где $\text{X}=\text{H}, \text{ClCH}_2, \text{Et}, \text{Me}, \text{SMe}, \text{HS}, \text{SiMe}_3, \text{MeOOC}, \text{NH}_2\text{CO}, \text{MeHg}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Ph}, \text{ClCO}, \text{COOEt}$.

С целью выяснения передачи влияния заместителей в этой системе в работе⁶⁶ была рассмотрена вся совокупность данных по ЯКР ^{35}Cl . Обычно такого рода задачи решают путем построения корреляционной

ТАБЛИЦА 10

Спектры ЯКР ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I галоидпроизводных карборанов при 78° К

Соединение	Частота ν , мгц	Тип связи	Ссылки на литературу
2-Хлорметил- <i>o</i> -карборан	36,044	C—Cl	84,91
1-Хлорэтил- <i>o</i> -карборан	31,41 (расчет)	C—Cl	84
1-(<i>n</i> -хлорпропил)- <i>o</i> -карборан	33,654	C—Cl	84
1,2-бис (Хлорметил)- <i>o</i> -карборан	36,664 37,009 37,342 37,405	C—Cl	84,91
1-(<i>n</i> -Хлорпропил)- <i>o</i> -карборан	33,273	C—Cl	84
1-(<i>p</i> -Хлорфенил)- <i>o</i> -карборан	35,442	C—Cl	84
1-Хлор-2-фенил- <i>o</i> -карборан	41,64	C—Cl	85
1,2-бис (Бромметил)- <i>o</i> -карборан	286,344	C—Br	84
1-(<i>p</i> -Бромфенил)- <i>o</i> -карборан	274,404 273,945	C—Br	84
1-Хлор-2-хлорметил- <i>o</i> -карборан	37,092	C—Cl	66
1-Бром-2-хлорметил- <i>o</i> -карборан	37,140	C—Cl	66
1-Иод-2-хлорметил- <i>o</i> -карборан	36,526	C—Cl	66
1-Хлорметил-2-фенил- <i>o</i> -карборан	36,33 36,85	C—Cl	91
Хлорангидрид-1-хлорметил- <i>o</i> -карборанкарбоновой кислоты	36,768	C—Cl	66
1-Хлорметил-2-карбетокси- <i>o</i> -карборан	37,488	C—Cl	66
1-Хлорметилкарборанкарбоновая кислота	36,788 36,855 37,072 37,758	C—Cl	66
1-Хлорметил-2-метил- <i>o</i> -карборан	37,02	C—Cl	91
1-Хлорметил-2-этил- <i>o</i> -карборан	37,026	C—Cl	91
1-Хлорметил-2-тиометил- <i>o</i> -карборан	36,881	C—Cl	91
1-Хлорметил-2-тиол- <i>o</i> -карборан	36,874	C—Cl	91
1-Хлорметил-2- trimetilсилил- <i>o</i> -карборан	36,349	C—Cl	91
1-Хлорметил-2-карбметокси- <i>o</i> -карборан	36,232	C—Cl	91
Амид-1-хлорметил- <i>o</i> -карборанкарбоновой кислоты	36,207	C—Cl	91
1-Хлорметил-2-метилмеркур- <i>o</i> -карборан	35,565	C—Cl	91
10-Хлор- <i>o</i> -карборан	23,06	B—Cl	52,85
10,12-Дихлор- <i>o</i> -карборан	23,43	C—Cl	85
1-Метил-10,12-дихлор- <i>o</i> -карборан	23,44 23,48	B—Cl	85
1-Хлорметил-10,12-дихлор- <i>o</i> -карборан	37,044 23,34 23,52	C—Cl B—Cl B—Cl	85
1-Винил-10,12-дихлор- <i>o</i> -карборан	23,61 23,39	B—Cl B—Cl	85
9,10,11,12-Тетрахлор- <i>o</i> -карборан	23,74 23,91 24,39	B—Cl B—Cl B—Cl	85
1-Метил-9,10,11,12-тетрахлор- <i>o</i> -карборан	24,495 24,204 24,040	B—Cl B—Cl B—Cl	85
1-Хлорметил-9,10,11,12-тетрахлор- <i>o</i> -карборан	37,20 36,87 группа линий 23,8—24,4	C—Cl C—Cl B—Cl	85

ТАБЛИЦА 10 (продолжение)

Соединение	Частота ν, мкц	Тип связи	Ссылки на литературу
4,5,7,8,9,10,11,12-Октахлор- <i>o</i> -карборан	24,440 24,784 24,968 25,128 25,560 25,660	B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl	85
(3—12)-Декахлор- <i>o</i> -карборан	25,720 25,125 24,950 24,695	B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl	85
1-Метил-2-бромомеркур- <i>o</i> -карборан ⁷⁹ Br ⁸¹ Br	137,43 135,64	Hg—Br	88
1-Фенил-2-бромомеркур- <i>o</i> -карборан ⁷⁹ Br	142,54	Hg—Br	88
Бипиридил-1-метил-2-бромонер- кур <i>o</i> -карборан ⁷⁹ Br ⁸¹ Br	138,72 115,88	Hg—Br Hg—Br	88 88
Бипиридил-1-фенил-2-бромомер- кур- <i>o</i> -карборан ⁷⁹ Br ⁸¹ Br	131,70 127,38	Hg—Br Hg—Br	88
9-Хлор- <i>m</i> -карборан	23,42 23,62	B—Cl B—Cl	85
9,10-Дихлор- <i>m</i> -карборан	23,66	B—Cl	85
1-Метил-9,10-дихлор- <i>m</i> -карборан	23,61	B—Cl	85
4,9,10-Трихлор- <i>m</i> -карборан	23,86	B—Cl	85
1-Фенил-7(м-хлор-фенил)- <i>m</i> -кар- боран	35,41 35,11	C—Cl	
В-Декахлор- <i>m</i> -карборан	24,660 25,050 25,195 25,315 25,540 25,605 25,640 25,965 26,060	B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl B—Cl	85
В-Декахлор- <i>m</i> -карборан*	24,659 25,043 25,050 25,194 25,312 25,535 25,604 25,639 25,969 26,061 (273° K) 24,354 24,689 24,790 24,822 24,977 25,177 25,257 25,297 25,590 25,723	B—Cl B—Cl	89 89,90
2Cl- <i>p</i> -карборан	23,94	B—Cl	86

ТАБЛИЦА 10 (продолжение)

Соединение	Частота ν , мгц	Тип связи	Ссылки на литературу
10-Иод- <i>o</i> -карборан	$\nu(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) 192,92;$ $\nu(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) 384,8$ $\eta = 4,5 \pm 0,5\%$; $eQq_{zz} = 1283,2$	B—I	87
9-Иод- <i>m</i> -карборан	$\nu(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) 197,78;$ $\nu(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) 395,5$ $\eta = 1 \pm 1\% eQq_{zz} = 1318,4$	B—I	87
2-Иод- <i>p</i> -карборан	$\nu(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) 204,76;$ $\nu(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) 405,4$ $\eta = 8,9 \pm 0,2\% eQq_{zz} = 1353,6$	B—I	87
10,12-Диiod- <i>o</i> -карборан	$\nu(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) 195,72$ $196,14$	B—I	87
	204,22	B—I	
9,10-Диiod- <i>m</i> -карборан	$\nu(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) 202,88$ 198,36 196,63	B—I	87
1,12-Диiod- <i>p</i> -карборан	$\nu(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) 333,2;$ $\nu(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) 666,1$ $\eta = 1,9 \pm 0,6 eQq_{zz} = 2220,6$	C—I	87

* Различие в спектрах работы ⁸⁵ и ⁸⁹ состоит в том, что сигнал ⁸⁵ при 25,050 Мгц авторами ⁸⁹ разрешен на две линии 25,043 и 25,050 Мгц.

зависимости изменения изучаемой характеристической величины данного метода (частота ЯКР, химический сдвиг или величина спин-спинового взаимодействия для ЯМР и т. д.) от параметров Тафта — Гамметта заместителей в изучаемом ряду молекул. Было показано ⁶⁶, что для системы *o*-Х—С—B₁₀H₁₀C—CH₂Cl двухпараметровая корреляция частот ЯКР ³⁵Cl с *o*-константами заместителей отсутствует так же, как и однопараметровая. Это, вероятно, свидетельствует о важной роли пространственных факторов, обусловленных специфическим расположением заместителя и CH₂Cl-группы, находящихся в цисоидном положении относительно друг друга в *o*-карборановой системе (своебразный «ортого»-эффект). Представляется очевидным, что при изучении передачи электронного влияния заместителей в ряду *o*-карборана-12 не имеет смысла подразделять заместители по типу электронного влияния (как это, например, пытались сделать авторы работы ⁹¹), поскольку определяющим в поведении как частот ЯКР, так и химических сдвигов ЯМР в этих системах являются пространственные взаимодействия.

Спектроскопия ЯКР является одним из физических методов для выявления структурных особенностей, идентификации и определения степени чистоты ⁵³, ⁸⁵, ⁸⁶ синтезированных В-галогенпроизводных карборанов-12. Так, с помощью спектроскопии ЯКР ³⁵Cl было показано, что монохлориды *o*-, *m*- и *p*-карборанов-12 являются индивидуальными соединениями, а не смесью структурных изомеров и отвечают соответственно 10-хлор-*o*-карборану, 9-хлор-*m*-карборану и 2-хлор-*p*-карборану. Аналогичные выводы о структурах изомеров были сделаны ⁸⁵ для ди-, тетра-, окта-, дека-хлор-*o*- и *m*-карборанов. Интересно отметить, что спектр ЯКР ³⁵Cl 9,10,11,12-тетра-хлор-*o*-карборана представлен двумя дублетами, разность между средними величинами частот которых дает наглядное представление о различиях электронной плотно-

сти в положениях 10,12- и 9,11. Более высокая частота принадлежит атомам хлора в положениях 9,11. Этот факт совпадает с представлениями о порядке электрофильного галоидирования *o*-карборана-12. Сложная структура спектров ЯКР ^{35}Cl декахлор-*o*- и *m*-карборанов-12 говорит о том, что молекулы этих веществ не обладают идеальной икосаэдрической структурой^{85, 89, 90}. Для декахлор-*o*-карборан-12 характерны широкие линии ЯКР ^{35}Cl , тогда как в спектре ЯКР ^{35}Cl декахлор-*m*-карборана-12 присутствуют узкие линии, что говорит о высокой упорядоченности его кристаллов. Наличие несимметричной широкой линии⁸⁵ в спектре ЯКР ^{35}Cl 4(12)9,10-трихлор-*m*-карборан-12 свидетельствует о небольшом различии частот ЯКР ^{35}Cl атомов хлора в положениях 9,10 и 4(12), и может быть обусловлено статистической неупорядоченностью расположения молекул в кристалле этого вещества.

VII. МЕТОД ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА

Также как и спектроскопия ЯКР метод ЯГР, основанный на эффекте Мессбауэра^{94, 95} и широко используемый в исследовании свойств различных соединений^{96, 97}, применяется для изучения природы связи углерода с элементами, имеющими мессбауэровское ядро.

Исследования ЯГР-спектров ^{119}Sn оловоорганических производных карборанов^{93, 98} (табл. 11) показали, что *o*-, *m*- и *p*-карборанильные группы обладают большим электроноакцепторным действием по отношению к атому олова, чем все до сих пор исследованные этим методом органические заместители. Сравнение параметров ЯГР-спектров ^{119}Sn для производных Et_3Sn *o*-, *m*- и *p*-карборан и других оловоорганических производных показывает⁹³, что в случае соединений олова электроноакцепторные свойства орто- и мета-изомеров карборана превышает группы C_6F_5 , C_6Cl_5 , CF_3 , $\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{CMe}$ и близки к $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}\equiv\text{CBr}$ и $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$, а *p*-карборан близок по электроотрицательности к группе $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$. В свою очередь, электроноакцепторные свойства изомеров карборана меняются в последовательности орто- > мета- > пара-, что согласуется с реакционной способностью этих изомеров карборана и данными ЯКР (см. выше).

Интересно отметить существенную разницу в спектрах фенил-*o*-карборанил-трифенилолова и *o*-карборанил-трифенилолова⁹⁸ (см. табл. 11). Изменение параметров ЯГР-спектров для этих соединений не может быть объяснено с точки зрения обычных представлений об индукционном влиянии. Трудно допустить, что увеличение акцепторной способности фенил-*o*-карборанильного остатка по сравнению с *o*-карборанильным происходит из-за электроакцепторного влияния фенильной группы, которое не может быть столь значительным. Возможно, причина этого отличия заключается в специфическом взаимодействии электронных систем *o*-карборанового и фенильного ядер.

Спектроскопия ЯГР использовалась для идентификации и изучения электронной структуры новых элементоорганических производных карборанов. Так, в работе⁹⁸ было показано, что данные ЯГР-спектроскопии ^{119}Sn дают прямые доказательства того, что бисфенил-*o*-карборанил-олово ($\text{Ph}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2\text{Sn}$ содержит двухвалентное олово и является первым представителем истинных двухвалентных органических соединений олова. На основании измерения ЯГР-спектров этого вещества со временем и от присутствия кислорода можно, в принципе, исследовать кинетику и механизм полимеризации и окисления такого рода соединений. Исследование меченых радиоактивным изотопом ^{125}I соединений йод — бор-карборанов с помощью эмиссионной ЯГР-спектроскопии ^{125}I

ТАБЛИЦА II

Параметры ЯГР-спектров ^{119}Sn некоторых оловоорганических производных карборанов^{93, 98}

Соединение	Квадрупольное расщепление ЯГР-спектров, мм/сек	Изомерный сдвиг ЯГР-спектров, относительно $\alpha\text{-Sn}$, мм/сек
1-(Триметилстанинил)- <i>o</i> -карборан	1,55	-0,97
1-(Триэтилстанинил)- <i>o</i> -карборан	1,75	-0,63
1-(Три- <i>n</i> -пропилстанинил)- <i>o</i> -карборан	1,65	-0,65
1-(Трифенилстанинил)- <i>o</i> -карборан	0,95	-0,05
1-(Трифенилстанинил)-2-фенил- <i>o</i> -карборан	1,20	-0,80
1,2-бис-(Три- <i>n</i> -пропилстанинил)- <i>o</i> -карборан	1,50	-0,65
бис-(2,3,5,6- <i>o</i> -карборано)-1,4-дистаннаногексан	1,60	-0,90
Три (1-Фенил- <i>o</i> -карборанил)-оловохлорид	0,40	-0,90
бис (1-Фенил- <i>o</i> -карборанил)-оловодихлорид	0,90	-0,65
бис (1-Фенил- <i>o</i> -карборанил)-оловодибромид	0,80	-1,20
бис (1-Фенил- <i>o</i> -карборанил)-дибутилолово	1,70	-0,90
бис (1,2-трифенилстанинил)- <i>o</i> -карборан	0,70	-1,15
1-Фенил-2-(трифенилстанинил)- <i>o</i> -карборан	1,50	-0,75
бис (1-Фенил- <i>o</i> -карборанил)-олово	1,90	0,85
1-(Триметилстанинил)- <i>m</i> -карборан	1,37	-0,82
1-(Триэтилстанинил)- <i>m</i> -карборан	1,50	-0,68
1-(Триэтилстанинил)-9-хлор- <i>m</i> -карборан	1,44	-0,64
1-(Триэтилстанинил)- <i>p</i> -карборан	1,18	-0,73
1-(Триэтилстанинил)- <i>p</i> -карборан	1,23	-0,75
1-(Триметилстанинил)-2-хлор- <i>p</i> -карборан	1,57	-0,74

показало⁹³, что при радиоактивном распаде ^{125}I образуются карбонильные производные теллура, которые изоэлектронны соответствующим соединениям йода. Наличие линейной зависимости¹⁰⁰ между величинами e^2Qq из спектров ЯКР ^{127}I и ЯГР ^{125}Te : $e^2Qq_{^{125}\text{Te}} = -0,60 \times e^2Qq_{^{127}\text{I}}$ — 492,3 Мгц (коэффициент корреляции = 0,983) подтверждает предположение о том, что при распаде ^{125}I в матрицах *o*-, *m*- и *p*-бор — йод — карборанов действительно образуются производные теллура^{99, 100}.

VIII. СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Совершенно очевидно, что для детального исследования электронных свойств карборановых систем необходимо привлечение и сопоставление данных, полученных с помощью различных методов. Уже рассмотрение всей совокупности различных физических методов — ЯМР, ЯКР и ЯГР — позволяют оценить акцепторные свойства изомеров карборана, которые меняются в последовательности:

ортого > мета > пара

Интересно отметить, что КССВ $J_{^{119}\text{Sn-Me}}$ из спектров ЯМР и величины ИС и КР в ЯГР-спектрах ^{119}Sn оловоорганических производных карборанов также закономерно изменяются в том же ряду.

Если предположить, что модель Гранта-Литчмана¹⁰¹, предложенная для КССВ $J_{^{119}\text{C-H}}$ справедлива и для $J_{^{119}\text{Sn-Me}}$, то выражение для $J_{^{119}\text{Sn-Me}}$ можно записать в виде:

$$J_{(k)} = \frac{\Delta_{\text{ref}}}{\Delta_k} \cdot \left(\frac{N_k}{N_{\text{ref}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{a_k}{a_{\text{ref}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{Z_k}{Z_{\text{ref}}} \right)^3 \cdot J_{\text{ref}}. \quad (\text{I})$$

где $J_{(k)}$ — константа $J_{^{119}\text{Sn-Me}}$ для *k*-ой Sn — Me-связи;

$J_{(\text{ref})}$ — константа $J_{^{119}\text{Sn-Me}}$ для некоторого соединения, выбранного в качестве стандарта;

Δ — средняя энергия возбуждения;

N — нормированные константы связи;

a — величина, пропорциональная s -характеру связи;

Z — эффективный ядерный заряд, который для $5s$ -орбитали атома олова можно записать в виде:

$$(Z_k/a_0)^{3/2} = (A + Bz \cdot r + Cz^2 \cdot r^2 + D \cdot z^3 \cdot r^3 + Ez^4 \cdot r^4) e^{2 \cdot r/5} \quad (2)$$

где a_0 — первый боровский радиус; r — радиус $5s$ -орбитали атома олова. Отношение $\Delta_{\text{ref}}/\Delta_k$ и $(\alpha_k/\alpha_{\text{ref}})^2$ можно принять равным единице¹⁰². С другой стороны, величина ИС для соединений олова определяется соотношением

$$\text{ИС} = A \cdot \frac{\Delta R}{R} \{ |\psi_{5s}(0)|_{\text{погл.}}^2 - |\psi_{5s}(0)|_{\text{ист.}}^2 \} \quad (3)$$

где A и $\Delta R/R$ — постоянные величины; $|\psi_{5s}(0)|^2$ — плотности $5s$ -электронов для поглотителя и источника резонансных γ -квантов.

Величина ИС так же как Z^3 (см. напр. главу I монографии¹⁰²) пропорциональны $|\Psi_{5s}(0)|^2$, т. е. можно подставить вместо Z^3 величину ИС в уравнении (1) и получим:

$$J_{(k)} = \frac{\Delta_{\text{ref}}}{\Delta_k} \left(\frac{N_k}{N_{\text{ref}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\alpha_k}{\alpha_{\text{ref}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\text{ИС}_k}{\text{ИС}_{\text{ref}}} \right) \cdot J_{(\text{ref})}. \quad (4)$$

Таким образом, если имеет место линейная зависимость между величинами $J_{\text{ис}_{\text{Sn-Me}}}$ и ИС для некоторого ряда оловоорганических соединений, можно считать, что в этом случае справедлива модель эффективных ядерных зарядов. Такая закономерность наблюдается в работе⁶⁹.

Для данного класса соединений увеличение значения $J_{\text{ис}_{\text{Sn-Me}}}$ при переходе от триэтилстанильных производных p -карборана к o - и m -карборанам, по-видимому, связано с увеличением плотности $5s$ -электронов на ядре олова в этом ряду. Аналогичная картина имеет место и для trimethylstannylных производных изомеров карборана-12.

Для оловоорганических производных карборанов величины КР на ^{119}Sn изменяются в порядке орто-, мета-, пара- симметрично с реакционной способностью, величинами $J_{\text{ис}_{\text{Sn-Me}}}$ и с pK_a ^{69, 93}. Этот факт можно объяснить изменением заселенности $5p$ -орбиталей олова за счет взаимодействия с многоцентровыми орбитальными связями икосаэдра C_2B_{10} . В этом случае уменьшение экранирования $5s$ -электронов $5p$ -электронами¹⁰³, приводящее к росту плотности $5s$ -электронов на ядре ^{119}Sn , отражает электроноакцепторные свойства карборановых ядер. Линейные зависимости наблюдаются также между параметрами оловоорганических соединений карборанов $J_{\text{ис}_{\text{Sn-Me}}}$ и ИС, КР и ИС, КР и pK_c ; существует линейная зависимость между величинами eQq_{zz} (^{127}I) и частотой ЯКР ^{35}Cl для бор-галоген-производных o -, m - и p -карборанов⁸⁷. Последняя может быть записана в виде:

$$\theta Qq_{zz} (^{127}\text{I}) = \{-638,7 + 83,3v(^{35}\text{Cl})\} \text{ МГц} \quad (5)$$

Это позволяет предполагать, что величина параметра асимметрии в o -, m - и p -В-монохлоркарборанах, так же как и в B -моноиодкарборанах невелика. Сопоставление же градиентов электрических полей вдоль оси связи $B-\text{Hal}$ в моногалоген-карборанах-12 показало⁸⁷, что градиенты электрического поля вдоль оси связи для атома йода несколько больше, чем для хлора. Это, вероятно, связано с некоторыми различиями в поляризации химических связей бор — йод и бор — хлор в карборанах.

Из спектров ЯМР ^{11}B моногалоген-замещенных изомеров карборана-12⁷⁹ следует, что химические сдвиги атомов бора, к которым присоединен галоген (хлор, бром и йод) меняются в последовательности пара->мета->ортого (см. табл. 8). Если в случае монохлор- и монобромпроизводных изомеров карборана-12 данные ЯМР ^{11}B говорят о деэкранировании атомов бора, к которым присоединены галогены, то в случае йодзамещенных всех изомеров карборана-12 для этого атома бора наблюдается сдвиг в сильные поля (по сравнению с величинами химических сдвигов незамещенных изомеров карборана-12).

Исходя из общей теории химических сдвигов, экранирование ядер (для которых наблюдается ЯМР) зависит от соотношения трех вкладов:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} + \sigma'. \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{диа}}$ — диамагнитное экранирование исследуемого ядра; $\sigma_{\text{пара}}$ — парамагнитный вклад в экранирование; σ' — член, включающий экранирование от других атомов в исследуемой молекуле.

Вклад, обусловленный σ' зависит от анизотропии магнитной восприимчивости удаленных от исследуемого ядра групп атомов в молекуле. Было показано¹⁰⁴, что для тяжелых ядер, в том числе и для ^{11}B , величина σ' в большинстве случаев составляет только несколько процентов от наблюдаемого сдвига. Поэтому при рассмотрении данных по химическим сдвигам ^{11}B вкладом σ' можно пренебречь. Кроме того, для ^{13}C и других тяжелых атомов рядом авторов было показано^{104, 105, 106}, что и диамагнитный вклад $\sigma_{\text{диа}}$ обычно мал и им тоже можно пренебречь при интерпретации химических сдвигов. Поэтому парамагнитный член дает основной вклад в химические сдвиги тяжелых атомов. В связи с этим следует отметить работу Липскомба с сотр.⁷⁵, в которой была произведена оценка величин диамагнитного и парамагнитного экранирования для α -, m - и p -карборанов. Оценки производились при следующих условиях. Было предположено постоянство средней энергии для всего ряда. В рассмотрение включались электроны на $2p$ -орбиталах как для рассматриваемого ядра, так и на связях всех других атомов. Диамагнитное экранирование, усредненное по всем ориентациям, вычислялось по формуле¹⁰⁵:

$$\sigma_{\text{диа}} = \alpha/3 \sum_{n=1}^m \sum_{b=1}^m P_{ab} \langle r^{-1} \rangle_{ab}, \quad (7)$$

где P_{ab} — элементы обычной зарядовой матрицы по всем орбиталям a и b центра A . Соответствующее выражение для парамагнитного экранирования следующее:

$$\sigma_{\text{пара}} = -\frac{\alpha^2}{2\Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \left(Q_{AA} + \sum_{A \neq B} Q_{AB} \right) = -\frac{19,5}{\Delta E} \left(Q_{AA} + \sum_{A \neq B} Q_{AB} \right), \quad (8)$$

где

$$Q_{AA} = 4/3 [(P_{X_A X_A} + P_{Y_A Y_A} + P_{Z_A Z_A}) - 1/2 (\dot{P}_{X_A X_A} \cdot P_{Y_A Y_A} + P_{Z_A Z_A} P_{Y_A Y_A} + P_{Z_A Z_A} \cdot P_{X_A X_A}) + 1/2 (P_{X_A Y_A}^2 + P_{Y_A Z_A}^2 + P_{Z_A X_A}^2)] \quad (9)$$

$$Q_{AB} = 2/3 [-(P_{X_A X_B} \cdot P_{Y_A Y_B} + P_{Y_A Y_B} \cdot P_{Z_A Z_B} + P_{Z_A Z_B} \cdot P_{X_A X_B}) + (P_{X_A Y_B} P_{Y_A X_B} + P_{Y_A Z_B} P_{Z_A Y_B} + P_{Z_A X_B} P_{X_A Z_B})] \quad (10)$$

α — константа тонкой структуры, $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ — одноцентровый интеграл, равный $K^3/3$, где K — величина слетэрковской $2p$ -экспоненты атома бора.

Воспользовавшись данными, полученными для диборана и этана¹⁰⁷ методом ССП для расчета боргидридных волновых функций, в работе⁷⁵ вычислены Q_{AA} , ΣQ_{AB} и σ_{dia} для неэквивалентных атомов всех трех изомеров карборана. Было получено, что наблюдаемые химические сдвиги, скорректированные на диамагнитный сдвиг ($\delta = \delta_{набл.} - \delta_{dia}$) хорошо коррелируют с суммой $Q_{AA} + \Sigma Q_{AB}$. Изменение σ_{dia} при переходе от одного атома к другому малы (см. табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Карборан		Q_{AA}	Q_{AB}	σ_{dia}	δ, м. д.	
					наблюд.	вычисл.
Орто-	B3 3 *	1,211	0,423	187,8	15,2	16,7
	B4 4	1,250	0,428	188,8	13,9	12,5
	B9 8	1,300	0,431	190,0	9,9	7,4
	B10 9	1,300	0,436	190,0	2,7	6,8
Мета-	B2 2	1,197	0,423	187,6	17,3	18,2
	B3 4	1,251	0,427	188,8	13,6	12,5
	B4 5	1,252	0,431	188,8	11,0	11,9
	B9 9	1,301	0,432	190,0	7,0	7,2
Пара-	B2	1,251	0,428	188,8	15,2	12,5

* Нумерация по данным работы⁷⁵, сдвиги ¹¹B даны относительно $Et_2O \cdot BF_3$.

Расчет хорошо отражает влияние ближайшего соседнего атома углерода, но влияние атома углерода плохо проявляется в расчете удаленных атомов бора (ср. B9 и B10 о-карборана). Таким образом, химические сдвиги атомов бора в икосаэдрических карборанах изменяются в основном вследствие изменения парамагнитного экранирования атомов бора в различном химическом окружении. На основании расчетов МО ЛКАО было показано¹⁰⁸, что парамагнитное экранирование можно также записать в виде:

$$\sigma_{пара} = -2/3 (e^2 \hbar^2 / m^2 c^2) (1/\Delta E) \langle 1/r^3 \rangle_{2p} \cdot P_u \quad (11)$$

где ΔE — средняя энергия электронного возбуждения для молекулы или иона; r — радиус орбитали $2p$ -электронов (например, ¹¹B); P_u — величина, которая отражает заселенность $2p$ -орбиталей и пропорциональна числу несбалансированных p -электронов.

Таким образом, степень дейкранирования ядер ¹¹B должна зависеть от числа несбалансированных p -электронов. Известно, также, что частоты ЯКР (v) и величины градиентов электрических полей (eQq_{zz}) на ядрах галогенов прямопропорциональны числу несбалансированных p -электронов (U_p). При этом, согласно теории Таунса — Дейли¹⁰⁸, число несбалансированных p -электронов, ответственных за появление градиента электрического поля на ядрах галогенов определяется соотношением:

$$U_p = \frac{N_x + N_y}{2} - N_z \quad (12)$$

где N_x , N_y , N_z — заселенности P_x , P_y , P_z -орбиталей галогенов.

Отсюда естественным является сопоставление данных по химическим сдвигам ¹¹B для атомов со связью бор — галоген⁷⁹ с результатами спектроскопии ЯКР ³⁵Cl и ¹²⁷I ряда B-галоген орто-, мета- и пара-карборанов^{86, 87}. Поскольку рассматриваются атомы — партнеры по связи, то изменение величин U_p атомов галогенов будет отражать изменение числа несбалансированных $2p$ -электронов соответствующих атомов бора.

Из сопоставления данных ЯМР ^{11}B , ЯКР ^{35}Cl и ^{127}I следует⁷⁹, что при увеличении числа несбалансированных p -электронов атомов галогенов, т. е. с уменьшением числа несбалансированных $2p$ -электронов бора, происходит увеличение химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{11}B . Полученные данные являются подтверждением того, что основной вклад в изменение химических сдвигов ядер ^{11}B вносит парамагнитный член. В работе⁷⁹ на основании сопоставления данных ЯМР ^{11}B , ЯКР ^{35}Cl и ^{127}I делается также предположение, что на величины химических сдвигов ^{11}B для атомов бора карборана-12, связанных с галогенами, должен оказывать большое влияние эффект неподеленной пары электронов галогена, который сдвигает в сильные поля сигнал ЯМР бора, связанного с йодом, по сравнению с бромом и хлором.

Мы ограничимся этими примерами сопоставления данных различных физических методов, применяемых при изучении изомеров карборана и его производных, полагая что увеличение числа подобных корреляций не только позволяет оценивать некоторые величины на основании результатов различных исследований, но и позволяет по новому подойти к исследованию электронных свойств изомеров карборана-12.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 3, 1673 (1964).
2. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 86, 1874 (1964).
3. D. Voet, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 3, 1679 (1964).
4. В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, ЖХХ, 35, 930 (1965).
5. Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, А. И. Климова, Г. С. Конькова, Ж. структ. химии, 6, 923 (1965).
6. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 5, 1471 (1966).
7. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же 5, 1483 (1966).
8. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же, 5, 1478 (1966).
9. В. Г. Андрианов, В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 8, 558 (1967).
10. И. С. Астахова, В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, А. И. Климова, Там же, 8, 708 (1967).
11. В. Г. Андрианов, В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, А. И. Климова, Там же, 8, 707 (1967).
12. D. Voet, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 6, 113 (1967).
13. H. V. Hart, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 89, 4220 (1967).
14. H. Beall, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 6, 874 (1967).
15. T. E. Koetzle, F. F. Scarbrough, W. N. Lipscomb, Там же, 7, 1076 (1968).
16. И. С. Астахова, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, Н. С. Титова, Ж. структ. химии, 10, 1063 (1969).
17. R. W. Rudolph, J. L. Pflug, C. M. Bock, H. Hodgson, Inorg. Chem., 9, 2274 (1970).
18. T. E. Koetzle, W. N. Lipscomb, Там же, 9, 2279 (1970).
19. D. T. Young, G. R. Willey, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 6664 (1970).
20. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 56, 1917 (1966).
21. L. H. Haii, A. Perloff, N. A. Maner, S. Block, J. Chem. Phys., 43, 3911 (1965).
22. Л. В. Вилков, В. С. Маstryukov, П. А. Акишин, А. Ф. Жигач, Ж. структ. химии, 6, 447 (1965).
23. Л. В. Вилков, В. С. Маstryukov, А. Ф. Жигач, Там же, 7, 51 (1966).
24. Л. В. Вилков, В. С. Маstryukov, А. Ф. Жигач, В. Н. Сыряцкая, Там же, 8, 3 (1967).
25. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, А. Ф. Жигач, В. Н. Сыряцкая, Там же, 9, 889 (1968).
26. В. С. Маstryukov, Л. В. Вилков, А. Ф. Жигач, В. Н. Сыряцкая, Там же, 10, 136 (1969).
27. V. S. Mastryukov, A. F. Zhigach, V. N. Siryatskaya, Acta Crystallogr. Sect. A, 25, S165 (1969).
28. R. K. Bohn, M. D. Bohn, Inorg. Chem., 10, 350 (1971).
29. R. Hoffman, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 36, 3489 (1962).
30. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2236.
31. T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. I. Goldstein, M. Hillman, R. L. Polak, W. Szmansky, Inorg. Chem., 2, 1084 (1963).
32. S. Papetti, T. L. Heying, J. Am. Chem. Soc. 86, 2295 (1964).

33. M. D. Newton, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 53, 1089 (1965).
34. F. P. Boer, M. D. Newton, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 88, 2361 (1966).
35. M. D. Newton, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, Там же, 88, 2553 (1966).
36. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, G. D. Vickers, H. Schroeder, Там же, 88, 628 (1966).
37. F. B. Boer, J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 5, 1301 (1966).
38. D. Voet, W. N. Lipscomb, Там же, 6, 113 (1967).
39. F. P. Boer, J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же, 7, 1076 (1968).
40. T. F. Koetzle, W. N. Lipscomb, Там же, 9, 2743 (1970).
41. C. C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, J. Am. Chem. Soc., 92, 4158 (1970).
42. В. И. Станко, В. А. Братцев, Н. Н. Овсянников, Т. П. Климова, ЖОХ, 44, 000 (1974).
43. R. Maruca, H. Schroeder, A. W. Laubengayer, Inorg. Chem., 6, 572 (1967).
44. В. И. Станко, А. И. Ечеистова, И. С. Астахова, А. И. Климова, Ю. Т. Стручков, Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, 8, 928 (1967).
45. А. И. Ечеистова, Я. К. Сыркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Там же, 8, 933 (1967).
46. А. И. Ечеистова, Я. К. Сыркин, В. И. Станко, Г. А. Анорова, Там же, 10, 750 (1962).
47. А. И. Ечеистова, В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин, Я. К. Сыркин, Там же, 10, 752 (1969).
48. A. W. Laubengauer, W. N. Rysz, Inorg. Chem., 4, 1513 (1965).
49. R. Maruca, Там же, 9, 1593 (1970).
50. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1946.
51. H. Smith, T. Knowls, H. Schroeder, Inorg. Chem., 4, 109 (1965).
52. В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, А. И. Климова, Ж. структ. химии, 7, 629 (1966).
53. В. И. Станко, Ю. Т. Стручков, А. И. Климова, Е. В. Брюхова, Г. К. Семин, ЖОХ, 36, 1707 (1966).
54. В. И. Станко, А. И. Климова, Там же, 37, 10 (1967).
55. В. И. Станко, А. И. Климова, Там же, 36, 432 (1966).
56. R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 432 (1964).
57. В. И. Станко, А. И. Климова, Н. С. Титова, ЖОХ, 38, 2817 (1968).
58. А. И. Ечеистова, Я. К. Сыркин, Л. И. Захаркин, В. И. Кыскин, Ж. структ. химии, 11, 552 (1970).
59. А. И. Ечеистова, Я. К. Сыркин, В. И. Кыскин, Л. И. Захаркин, Там же, 12, 728 (1971).
60. V. Gregor, V. Ježlučka, T. Stuchlík, Coll. Czechosl. Chem. Comuns, 37, 3859 (1972).
61. M. F. Hawthorne, T. S. Berry, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 87, 4746 (1965).
62. R. W. Taft, E. Price, J. R. Fox, J. C. Lewis, K. K. Anderson, G. T. Davis, Там же, 85, 709, 3146 (1963).
63. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, И. П. Шепилов, ДАН, 174, 606 (1967).
64. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, A. P. Snyakin, B. A. Kvasov, J. Organomet. Chem., 18, 19 (1969).
65. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, И. П. Шепилов, А. П. Снякин, Б. А. Квасов, ЖОХ, 40, 2419 (1970).
66. В. И. Станко, Е. В. Брюхова, Т. А. Бабушкина, Т. В. Климова, Н. С. Титова, Г. К. Семин, Ж. структ. химии, 14, 377 (1973).
67. R. G. Adler, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 6174 (1970).
68. Л. А. Федоров, В. Н. Калинин, Э. И. Федин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР сер. хим., 1970, 849.
69. А. П. Тупчакаскас, В. И. Станко, Ю. А. Устинюк, В. В. Храпов, Ж. структ. химии, 13, 823 (1972).
70. В. И. Станко, В. В. Храпов, А. И. Климова, Дж. Шулери, Там же, 11, 542 (1970).
71. В. И. Станко, В. В. Храпов, А. И. Климова, Дж. Шулери, Там же, 11, 627 (1970).
72. G. Vickers, H. Agahigian, E. A. Pier, H. Schroeder, Inorg. Chem., 5, 693 (1966).
73. H. Schroeder, J. R. Reiner, R. Alexander, T. Heying, Там же, 3, 1464 (1964).
74. S. Papetti, T. Heying, J. Am. Chem. Soc., 86, 2295 (1964).
75. F. P. Boer, R. A. Hegstrom, M. D. Newton, J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же, 88, 5340 (1966).
76. H. Schroeder, T. L. Heying, J. Reiner, Inorg. Chem., 2, 1092 (1962).
77. H. Schroeder, G. Vickers, Там же, 2, 1317 (1963).
78. R. Pilling, F. Tebbe, M. Hawthorne, E. A. Pier, Proc. Chem. Soc., 1964, 402.
79. Т. А. Бабушкина, В. В. Храпов, В. А. Братцев, Ю. В. Гольтяпин, В. И. Станко, Ж. структ. химии, 14, 1018 (1973).
80. A. O. Clouse, D. Doddrell, S. B. Kahe, L. J. Todd, Chem. Comuns, 1968, 729.

81. L. J. Todd, Organometallic Chemistry Plenary and Section Lectures presented at the V International Conference on organometallic Chemistry, London, 1972, стр. 587.
82. L. J. Todd, J. L. Little, H. T. Silverstein, Inorg. Chem., 8, 1968 (1969).
83. R. H. Baughman, J. Chem. Phys., 53, 3781, (1970).
84. Г. К. Семин, В. И. Робас, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ж. структ. химии, 6, 305 (1965).
85. Е. В. Брюхова, В. И. Станко, А. И. Климова, Н. С. Титова, Г. К. Семин, Там же, 9, 39 (1968).
86. В. И. Станко, Е. В. Брюхова, Ю. В. Гольтяпин, Г. К. Семин, Там же, 10, 745 (1969).
87. Е. В. Брюхова, Ю. В. Гольтяпин, В. И. Станко, Г. К. Семин, Там же, 12, 1095 (1971).
88. А. Н. Несмиянов, О. Ю. Охлобыстин, Е. В. Брюхова, В. И. Брегадзе, Д. Н. Кравцов, Б. А. Файнгор, Л. С. Головченко, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1928.
89. I. A. S. Smith, D. A. Tong. Chem. Commun., 1965, 3.
90. I. A. S. Smith, D. A. Tong. J. Chem. Soc., (A), 1971, 178.
91. М. Г. Воронков, В. П. Фомин, А. П. Снякин, В. П. Калинин, Л. И. Захаркин, Химия гетероциклических соед., 4, 565 (1970).
92. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, «Химия», М., 1972.
93. В. Храпов, Т. В. Климова, В. И. Станко, О. Ю. Охлобыстин, Ж. структ. химии, 12, 805 (1971).
94. R. L. Mössbauer, Ztschr. Phys., 151, 124 (1958).
95. R. L. Mössbauer, Naturforsch., 14a, 211 (1958).
96. Химические применения мессбауэровской спектроскопии (под ред. В. И. Гольданского, Л. М. Крижанского, В. В. Храпова) «Мир», М., 1970.
97. V. I. Goldanskii, V. V. Khrapov, R. A. Stukan, Organometal. Chem., Revs (A), 4, 225 (1969).
98. А. Ю. Александров, В. И. Брегадзе, В. И. Гольданский, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, В. В. Храпов, ДАН, 165, 593 (1965).
99. В. В. Бочарев, Е. П. Степанов, В. В. Храпов, В. И. Станко, В. В. Скларевский, Г. М. Луковкин, Н. Г. Ирошникова, В. А. Братцев, Т. М. Вострикова, ТЭХ, 8, 691 (1972).
100. V. V. Khrapov, T. A. Babushkina, V. I. Stanko, Isotopenpraxis, 8, 217 (1972).
101. D. M. Grant, W. M. Litchman, J. Am. Chem. Soc., 87, 3994 (1967).
102. Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy (ed. V. I. Goldanskii, R. H. Herber), Academic Press, New — York — London, 1968.
103. D. A. Shirley, Rev. Modern Phys., 36, 339 (1964).
104. B. B. Cheney, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., 89, 5319 (1967).
105. M. Karplus, T. Das, J. Chem. Phys., 34, 1683 (1961).
106. C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, Там же, 40, 1714 (1964).
107. W. Palke, W. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 88, 2384 (1966).
108. C. M. Townes, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., 17, 782 (1949).
109. J. A. Pople, Molec. Phys., 7, 301 (1963).