

УДК 547.18;547.431

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛОЗО- И НИДО-КАРБОРАНОВ

В. И. Станко, В. А. Братцев, С. П. Князев

Рассмотрены строение, методы получения и химические свойства клозо- и нидо-карборанов. Выявлены некоторые общие закономерности протекания химических реакций в ряду карборанов.

Библиография — 228 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1377
II. Классификация и номенклатура. Природа связи в карборанах	1378
III. Получение, строение и свойства клозо-карборанов	1383
IV. Получение, строение и свойства нидо- и арахно-карборанов	1392
V. Особенности изменения физико-химических свойств	1400
VI. Возможные механизмы химических реакций карборанов	1405

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди элементоорганических соединений весьма перспективным является класс борорганических соединений — карборанов, соединений со структурой правильных многогранников или их фрагментов¹, состоящих из атомов бора и углерода или других элементов*.

Наиболее полная сводка данных о химии карборанов приведена в монографии Граймса² (по 1970 г.) и обзоре Уильямса³ (по 1968 г.). Вопросам теории строения и химической связи в гидридах бора и карборанах посвящена монография Липскомба⁴. Новейшие достижения в химии карборанов систематически освещаются в ежегодных обзорах^{5–8}. Кроме того, отдельные этапы развития этой области химии отражены в ряде ранних обзоров^{9–15}. Некоторым специальным вопросам химии карборанов посвящены работы^{16–25}.

Принимая во внимание значительный интерес широкого круга исследователей к современным проблемам элементоорганической химии, в частности к развивающейся бурными темпами химии карборанов, мы считали целесообразным дополнить и попытаться обобщить имеющийся в литературе материал. Основной целью обзора является рассмотрение общих закономерностей протекания химических реакций в ряду клозо-, нидо- и арахно-карборанов, а методы получения, строение и химические свойства по каждому из представителей этих классов соединений приведены как справочный и иллюстративный материал.

Первые сведения о существовании карборанов, по данным Уильямса³, получены Ландесманом в 1953 г., который методом масс-спектрометрии обнаружил в продуктах пиролиза смеси диборана и ацетилена

* Получены соединения, содержащие в молекуле атомы N, P, As, S, Ge, Si и др., а также атомы переходных металлов. В данном обзоре химия гетероборанов, гетерокарборанов, металлоборанов и металлокарборанов не рассматривается, но общие закономерности химии карборанов могут быть перенесены и на эти классы соединений.

ионы, принадлежащие соединениям состава $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_7$, $C_2B_5H_7$, причем суммарный выход их по количеству прореагировавшего диборана был менее одного процента. Позже Кейлин получил ту же смесь (с выходом около 2%) из пентаборана (9) и ацетилен в электрическом разряде. По данным масс-спектрометрии был установлен нижний предел числа атомов водорода — $C_2B_4H_{7 \geq 6}$, $C_2B_5H_{7 \geq 7}$, и был сделан вывод о замкнутой структуре полученных соединений. В 1956 г. Гуд повторил эту работу и выделил соединения состава $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_7$, $C_2B_5H_7$. Для $C_2B_3H_5$ по данным масс-спектрометрии ЯМР ^{11}B и ПМР единственно возможной структурой оказалась тригональная бипирамида. Для $C_2B_4H_7$ и $C_2B_5H_7$ были предложены структуры октаэдра и пентагональной бипирамиды соответственно. В литературе эти данные были опубликованы в начале 60-х годов^{26, 27}. Гуд и Уильямс предложили назвать полученные соединения карборанами. В дальнейшем это название было распространено и на другие соединения, молекулы которых представляют собой замкнутые многогранники или их фрагменты и содержат атомы бора и углерода.

В 1962—1963 гг. в литературе появились сообщения о синтезе еще одного представителя семейства карборанов — $C_2B_{10}H_{12}$ и его C-производных из декаборана (14) $B_{10}H_{14}$ или его комплексов с основаниями Льюиса $B_{10}H_{12}L_2$ и соединений ацетиленового ряда. Из 1,2-изомера при термической изомеризации (450—500°C) был получен 1,7-изомер²⁸, а при более высокой температуре и 1,12-изомер карборана (12)²⁹.

Деструкцией 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ были получены карбораны с 9, 8, 7 и 6 атомами бора в многограннике³⁰⁻³². Соединение $Me_2C_2B_6H_8$ было выделено Герхартом и Уильямсом из продуктов реакции гексаборана (10) с диметилацетиленом³³. Таким образом, в результате систематических исследований были получены все представители гомологического ряда *клозо*-карборанов общей формулы $C_2B_nH_{n+2}$. К настоящему времени получены также *клозо*-карбораны, содержащие один и три атома углерода в молекуле.

В начале 60-х годов появились также сообщения о синтезе представителя *нидо*-карборанов, т. е. карборанов с открытой структурой, — $C_2B_4H_8$ ³⁴. В настоящее время известны *нидо*-карбораны, содержащие до четырех атомов углерода в молекуле.

Сообщение о $C_2B_7H_{13}$, первом представителе *арахно*-карборанов, было опубликовано в 1966 г.³⁵. Второй *арахно*-карборан — $C_2B_8H_{14}$ — стал известен сравнительно недавно³⁶.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ПРИРОДА СВЯЗИ В КАРБОРАНАХ

По предложению Уильямса¹, карбораны классифицируются следующим образом: $C_{0-2}B_nH_{n+2}$ — *клозо*-карбораны, $C_{0-4}B_nH_{n+4}$ — *нидо*-карбораны, $C_{0-6}B_nH_{n+2}$ — *арахно*-карбораны; случай C_0 соответствует гидридам бора — боранам.

1. Номенклатура

Название соединения, согласно рекомендациям номенклатурной комиссии Американского химического общества³⁷, составляется по следующим правилам: вначале указывается местоположение атомов углерода в молекуле, затем число атомов углерода и добавляется приставка, характеризующая тип структуры (*клозо*- или *нидо*-); далее следует греческое числительное, соответствующее общему числу атомов,

образующих молекулу, и добавляется окончание -боран; в конце, в скобках, указывается число атомов водорода.

В случае анионов порядок составления их названия в целом сохраняется, но вначале указывается число атомов водорода в молекуле, а окончание -боран заменяется на -борат и в скобках указывается заряд

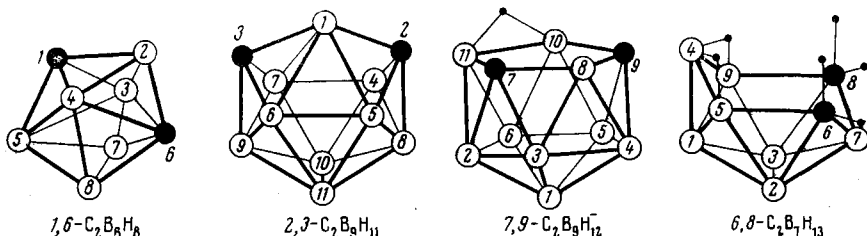


Рис. 1

аниона. Например, соединение 1,10- $C_2B_9H_{10}$ называется 1,10-дикарба-*клозо*-декаборан(10); 7,8- $C_2B_9H_{13}$ — 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборан(13); 7,8- $C_2B_9H_{12}$ — додекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(1—).

Основные принципы нумерации атомов в молекулах гидридов бора и карборанов заключаются в следующем. В случае *клозо*-карборанов последовательно, начиная с верхнего, нумеруются атомы, лежащие в плоскостях, перпендикулярных оси симметрии наиболее высокого порядка. Нумерация производится по часовой стрелке. В случае *нидо*-карборанов используется их плоская проекция и структура рассматривается со стороны, противоположной открытой грани. Нумерация осуществляется также по часовой стрелке и начинается с атомов, лежащих ближе к центру проекции. Атомы углерода и других элементов при нумерации должны иметь минимальные порядковые номера (рис. 1).

2. Изоэлектронные серии

В химии карборанов удобно выделять изоэлектронные серии³, т. е. серии соединений, молекулы которых, имея одинаковые геометрические и электронные структуры, отличаются друг от друга соотношением CH/VH^- или CH/VH_2 звеньев, при этом эквивалентами структурной единицы CH являются VH^- или VH_2 . В качестве примера можно привести серию B_6H_{10} , CB_5H_9 , $C_2B_4H_8$, $C_3B_3H_7$, $C_4B_2H_6$ или $B_6H_8^*$, CB_5H_7 , $C_2B_4H_6$ (рис. 2 и 3).

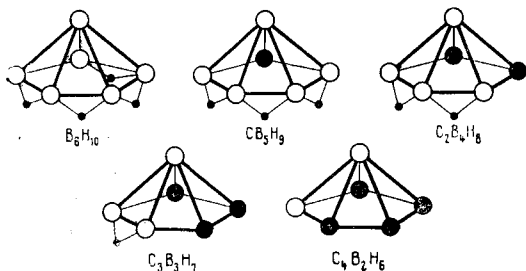


Рис. 2

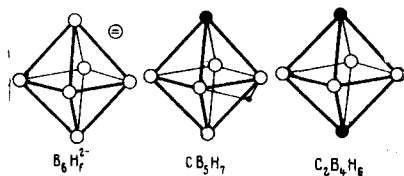


Рис. 3

* B_6H_8 не получен, хотя существует $B_6H_8^{2-}$. Формально при протонировании последнего должен получаться B_6H_8 , как, например, в случае $B_{10}H_{10}^{3-} + 2H^+ \rightarrow B_{10}H_{12}^{3-}$.

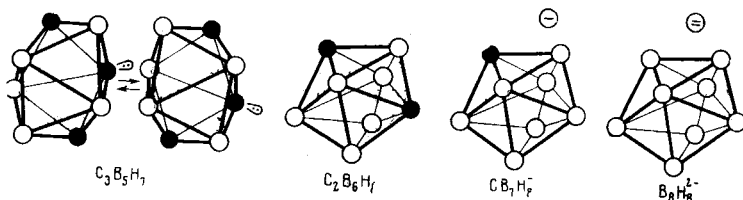


Рис. 4

Серию CH/BH^- в случае *клозо*-соединений можно представить в общем виде следующим образом: $\text{B}_{n+2}\text{H}_{n+2}^{2-}$; $\text{CB}_{n+1}\text{H}_{n+2}^-$; $\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$. Если расширить эту изоэлектронную серию за счет введения еще одного звена CH , то получим семейство $\text{C}_3\text{B}_{n-1}\text{H}_{n+2}^+$. Такого типа соединения

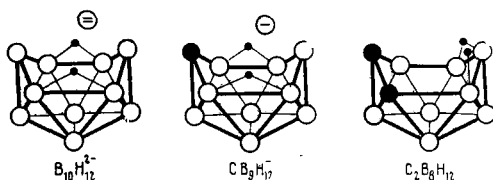


Рис. 5

должно иметь положительный заряд (+1), а в результате отрыва протона молекула должна быть в целом электро-нейтральной — $\text{C}_3\text{B}_{n-1}\text{H}_{n+1}$. Соединение такого типа получено — $\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$ ³⁹, оно принадлежит изоэлектронной серии $\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_8^+$, $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$, $(\text{CB}_7\text{H}_8^-)$, $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$ (рис. 4).

В качестве примера изоэлектронной серии CH/BH^- соединений с открытой структурой можно привести следующий ряд: $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}^*$, $\text{CB}_9\text{H}_{12}^{**}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ (рис. 5).

Приведенные изоэлектронные серии существенно расширяются, когда в качестве структурных единиц полиэдрических молекул используются атомы других элементов, такие, как Al, Ga, Zn, Ge, Sn, Pb, N, P, S, As и др.

Соответствие изоэлектронности и изоструктурности соединений свидетельствует о том, что углерод и другие атомы участвуют в построении системы связывающих орбиталей таким же способом, как и атомы бора, т. е. для них применимы все те принципы образования химической связи, которые предложены для описания гидридов бора⁴.

При рассмотрении атомов переходных металлов в качестве структурных единиц следует учитывать специфический характер связи их с карборановым лигандом. Подробно комплексы переходных металлов с карборановыми лигандами рассмотрены в обзорах Хоторна^{19, 21-23}.

3. Трехцентровая связь и влияние атома углерода на электронное распределение в карборанах

Особенности строения и химической связи в гидридах бора и карборанах получили свое объяснение благодаря представлению об образовании двухэлектронной химической связи между тремя атомами (трехцентровая связь). В невозбужденном состоянии на трехцентровой связывающей орбитали располагается два электрона. В молекулах гидридов бора и в карборанах все атомные орбитали каждого атома участ-

* Получено два изомера $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ ^{40, 41}.

** Получено $\text{C} - \overset{+}{\text{NR}_3}$ -замещенное производное этого карборана — $\text{R}_3\text{NCB}_9\text{H}_{11}$; вследствие наличия катионного фрагмента R_3N^+ молекула нейтральна³⁵.

вуют в образовании химической связи, и все образующиеся связывающие орбитали заполнены электронами.

Возможно образование трех различных типов трехцентровых связей: центральной $B-B-B$, открытой $B-B-B$ и открытой $B-H-B$.

В центральной $B-B-B$ -связи каждый атом предоставляет по гибридной атомной орбитали, которые перекрываются таким обра-

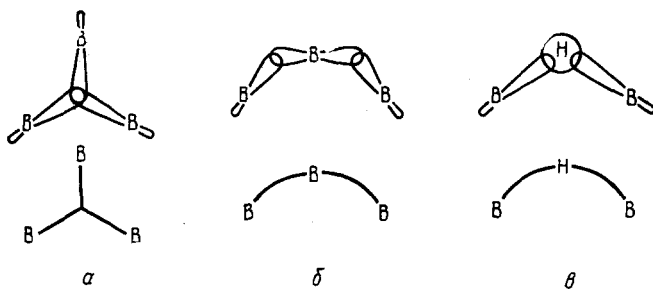


Рис. 6

зом, что максимальная электронная плотность оказывается в центре треугольника (рис. 6, *a*). В открытой $B-B-B$ -связи центральный атом предоставляет p -орбиталь, два других — гибридные атомные орбитали, и перекрывание осуществляется, как показано на рис. 6, *б*. В открытой $B-H-B$ -связи центральный атом водорода предоставляет s -орбиталь для образования связи, а два атома бора — свои гибридные атомные орбитали (рис. 6, *в*). В случае *a* формально на каждый атом, образующий трехцентровую связь, приходится по $2/3$ электрона, а в случаях *б* и *в* на центральный атом приходится один электрон, на два другие — по половине электрона. Подробно принципы расчета и описания связи в гидридах бора и карборанах приведены в монографии Липскомба⁴.

При рассмотрении высокосимметричных анионов $B_nH_n^-$ и некоторых карборанов оказалось удобным описывать эти структуры в предположении наличия молекулярных орбиталей, делокализованных по всей молекуле⁴³⁻⁴⁶.

В последнее время Липскомб и сотр., используя метод Эдмистона — Руденберга, определили для ряда карборанов степень локализации орбиталей и ввели представление о дробных (*fractional*) трехцентровых связях, т. е. по существу специфически делокализованных трехцентровых связях, охватывающих более трех атомов молекулы⁴⁷⁻⁵¹. Было показано, что валентные структуры гидридов бора можно описать, не прибегая к открытым трехцентровым связям $B-B-B$ ^{50, 52}. Так, например, на рис. 7 изображена валентная структура декаборана⁵³, применявшаяся до 1971 г. и предложенная в работе⁵¹. С другой стороны, для некоторых из исследованных карборанов были предложены валентные структуры с участием открытых трехцентровых связей $B-C-B$ ⁵⁰.

На рис. 8 приведены валентные структуры, предложенные в последнее время для соединений $1,2-C_2B_4H_6$ ⁵⁰, $1,6-C_2B_4H_6$ ⁵⁰, $2,3-C_2B_4H_6$ ⁴⁹, $2,4-C_2B_4H_6$ ^{47, 48}.

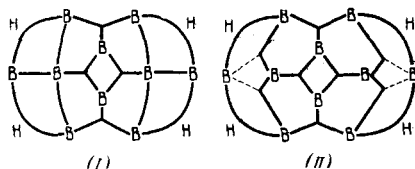


Рис. 7

Обобщив имеющиеся данные, Липскомб и сотр.⁵⁰ сформулировали несколько дополнительных выводов, суть которых заключается в следующем:

1) для многих боранов и карборанов существует единственно возможная валентная структура (B_2H_6 ; B_4H_{10} ; B_5H_{11} ; B_6H_{10} ; $1,2-C_2B_4H_6$; $2,4-C_2B_5H_7$; $2,3-C_2B_4H_8$ и др.);

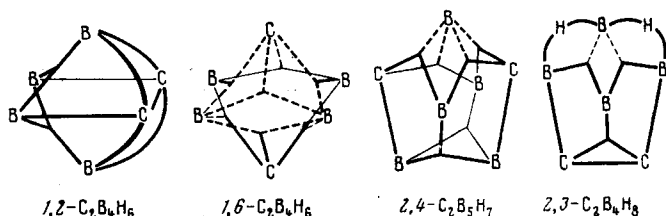


Рис. 8

2) концепция дробных трехцентровых связей может быть успешно применена для описания некоторых гидридов бора и карборанов;

3) для описания гидридов бора привлечение понятия открытой трехцентровой связи $B-B-B$ не является обязательным;

4) только для некоторых карборанов в отличие от гидридов бора оказывается целесообразным использование понятия открытой трехцентровой связи при описании валентной структуры.

Исходя из того, что атомы углерода в карборанах участвуют в образовании трехцентровых и двухцентровых связей так же, как и атомы бора, и учитывая, что заряд ядра углерода на единицу больше, чем заряд ядра бора, можно ожидать появления избыточного положительного заряда на атомах углерода (по крайней мере по сравнению с эквивалентными в структурном смысле атомами бора). Многогранники $B_nH_n^{2-}$ имеют заряд (2—), и этот заряд в симметричной, например, икосаэдрической структуре, распределен по всем атомам бора равномерно. Замена двух структурных BH единиц на две CH -единицы приводит в целом к нейтральной молекуле. Два «лишних» электрона (в $B_nH_n^{2-}$) остаются, но оказываются не локализованными, а распределенными по всей молекуле. В результате атомы углерода несут значительный положительный заряд.

Некоторые химические свойства карборанов и функциональных групп, связанных с углеродом, обусловлены избыточным положительным зарядом на атомах углерода. Это проявляется в кислотности $C-H$ -протонов, в расщеплении связей $C-C$ и C —элемент с заместителем в некоторых функциональных производных карборанов, в спектрах ЯМР ^{13}C и в других физико-химических свойствах. Этим же можно объяснить и электроноакцепторный эффект соответствующей карборанильной группы для изученных карборанов.

Наличие положительного заряда на атомах углерода приводит к «стягиванию» электронной плотности соседних атомов бора, и именно по этим атомам карборанового ядра идут нуклеофильные реакции, в то время, как электрофильные реакции идут по атомам бора, наиболее удаленным от углерода^{44, 45}.

Общие представления о химических реакциях и их возможных механизмах рассмотрены в VI главе.

III. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КЛОЗО-КАРБОРАНОВ

$C_2B_3H_5$ — Дикарба-клозо-пентаборан(5).

Из трех возможных изомеров низшего представителя кллозо-карборанов известны два—1,2- и 1,5- $C_2B_3H_5$ (рис. 9). Термодинамическая стабильность изомеров карборанов $C_2B_3H_5$, согласно расчету методом МО, уменьшается в ряду 1,5->1,2->2,3-⁵³. Из этих изомеров 1,5- $C_2B_3H_5$ является наиболее доступным и изученным. Изомер 1,2- $C_2B_3H_5$ в виде С,В-диметильного производного в смеси с другими карборанами был получен Граймсом^{54, 55} реакцией ацетилена и диборана в электрическом разряде. На основании данных ЯМР ^{11}B , ПМР, ИК- и масс-спектрометрии для этого соединения была предложена структура с метильными группами в положениях 2 и 3.

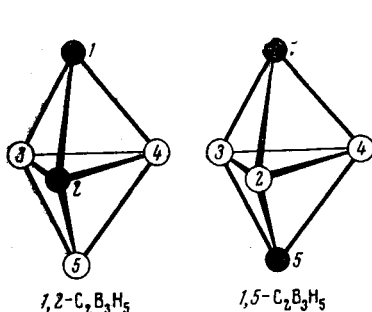


Рис. 9

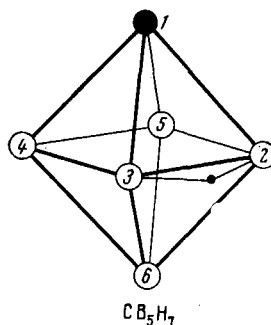


Рис. 10

Изомер 1,5- $C_2B_3H_5$ был обнаружен в продуктах пиролиза ацетилена и диборана³. В смеси с другими карборанами он образуется также в реакции пентаборана(9) с ацетиленом в электрическом разряде²⁶. Разработаны способы получения низших карборанов с высокими выходами^{56–58}. Взаимодействие пентаборана(9) и ацетилена в потоке при 500–600° с использованием водорода в качестве газа-носителя приводит с 70%-ным выходом к смеси низших карборанов, в которой содержится около 40% 1,5- $C_2B_3H_5$ ⁵⁶. Пиролиз 2,3- $C_2B_4H_6$ при 450–460° в течение 10 сек дает со 100%-ным выходом (конверсия 25–30%) ту же смесь карборанов, содержащую 40% 1,5- $C_2B_3H_5$ ^{57, 58}. Структура карборана была установлена по данным ЯМР ^{11}B , ПМР, ИК- и масс-спектрометрии²⁶. Точная молекулярная структура 1,5- $C_2B_3H_5$ определена методом электронографии⁵⁹.

1,5- $C_2B_3H_5$ устойчив при комнатной температуре к действию воздуха, воды, углекислого газа, ацетона. При комнатной температуре карборан в смеси с B_2D_6 обменивает атомы водорода, связанные с бором, на дейтерий²⁶. Химическая устойчивость этого соединения объясняется высокой электронной симметрией. Нарушение симметрии при введении полярных заместителей приводит к снижению стабильности⁶⁰. Так, например, аддукт 1,5- $C_2B_3H_5$ с триэтиламином и продукт галогенирования карборана устойчивы лишь при низкой температуре (–78°С). При повышении температуры эти соединения разрушаются. С другой стороны, производные карборана с неполярными заместителями устойчивы. При нагревании 1,5- $C_2B_3H_5$ до 350° в течение 9 часов в запаянной ампуле происходит димеризация с образованием В—В-связи между двумя бипирамидами— $(C_2B_3H_4)_2$. Предполагается также образование небольшого количества тримера— $C_2B_3H_4(C_2B_3H_5)C_2B_3H_4$. К интересному результату приводит реакция 1,5- $C_2B_3H_5$ с метилацетиленом. При

165° за 24 часа с выходом 20% образуется В-(дис-1-пропенил)-1,5-дикарба-кклозо-пентаборан $C_2B_3H_4C_3H_5$ — продукт гидроборирования ацетиленов кклозо-карбораном⁶⁰. При 300° 1,5- $C_2B_3H_5$ взаимодействует с дибораном, давая с выходом менее 5% 3,6- $C_2B_4H_{10}$ ⁶¹.

CB_5H_7 — Монокарба-кклозо-гексаборан(7). Соединение CB_5H_7 получается при распаде 1-метил-пентаборана(9) в электрическом разряде⁶².

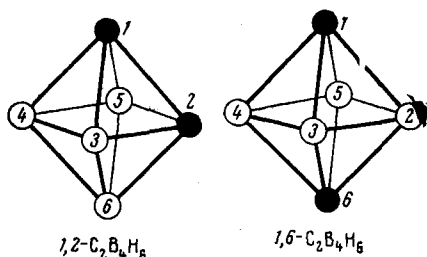


Рис. 11

Другой метод синтеза — пиролиз алкилпентаборанов(9)⁶³. По данным ЯМР ^{11}B , ПМР и ИК-спектроскопии, CB_5H_7 имеет структуру октаэдра (рис. 10). Интересно отметить, что мостиковый атом водорода не локализован между двумя атомами бора, а совершает таутомерные переходы с $\Delta G=14$ и 12 ккал/моль для CB_5H_7 и $CH_3CB_5H_6$ соответственно⁶³. Это проявляется в спектрах ЯМР ^{11}B , в которых при $-30^\circ C$ имеется три дублета с интенсивностью 1:2:2, а при $110^\circ C$ вследствие быстрых переходов мостикового атома водорода между атомами бора в положениях 2,3,4,5, спектр состоит из двух дублетов с интенсивностью 1:4, т. е. атомы бора в положениях 2,3,4 и 5 оказываются неразличимыми этим методом. Предполагается, что эти таутомерные переходы осуществляются через переходное состояние с мостиковым атомом водорода между атомами бора в положениях 3 и 6⁶³. Под действием оснований в молекуле CB_5H_7 происходит отрыв мостикового атома водорода с образованием аниона — $CB_5H_6^-$ ⁶⁴.

$C_2B_4H_6$ — Дикарба-кклозо-гексаборан(6). Получены оба возможных изомера дикарба-кклозо-гексаборана с 1,2- и 1,6- положением атомов углерода (рис. 11). В смеси с другими карборанами они образуются в реакции ацетиленов с пентабораном в электрическом разряде⁶⁵. Аналогичное взаимодействие ацетиленов с дибораном приводит к смеси продуктов, среди которых имеется 1,6- $C_2B_4H_6$ ^{54, 55}. В препаративном отношении лучшим методом синтеза смеси изомеров $C_2B_4H_6$ является разложение $C_2B_4H_6$ под действием УФ-излучения⁶⁶. Выход 1,2-изомера в этой реакции достигает 15%, а 1,6-изомера 20%; наряду с этим образуется 1,5- $C_2B_3H_5$ —15%. С низким выходом (3—5%) 1,2- $C_2B_4H_6$ получается при пиролизе $C_2B_4H_6$ при 450° в течение 0,5 сек, выход 1,6-изомера в этой реакции около 20%⁵⁷.

По данным ЯМР, ИК- и масс-спектрометрии, для 1,2- и 1,6- $C_2B_4H_6$ была предложена структура октаэдра (рис. 11)²⁷. Точная молекулярная структура 1,6- $C_2B_4H_6$ в газовой фазе определена методом дифракции электронов^{59, 67}. Структуру 1,2- $C_2B_4H_6$ ⁶⁸ и 2-Cl-1,6- $C_2B_4H_5$ ⁶⁹ изучали методом микроволновой спектроскопии. Исходя из полученных данных, авторы⁶⁹ делают вывод об отсутствии какого-либо дополнительного взаимодействия атома хлора с ядром карборана, т. е. доля π -связи В-Cl в 2-Cl-1,6- $C_2B_4H_5$ практически равна нулю.

1,6-изомер термодинамически стабильнее 1,2-изомера на 15 ккал/моль^{70, 71} и при 250° последний количественно переходит в 1,6- $C_2B_4H_6$ ⁷². Изучены некоторые химические свойства только одного из изомеров — 1,6- $C_2B_4H_6$. Карборан устойчив при комнатной температуре на воздухе, не реагирует с водой, ацетиленом; с B_2D_6 обмениваются атомы водорода, связанные с бором²⁷. Реакция 1,6- $C_2B_4H_6$ с трехкратным избытком триметиламина при комнатной температуре в течение 11 дней

приводит к образованию $5\text{-Me}_3\text{N}^+(2,4\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6)^-$. Основание вносит дополнительную пару электронов в ядро *клозо*-карборана и превращает его в производное *нидо*-карборана $2,4\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ ⁷³. Из $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ при взаимодействии с BuLi в эфире при комнатной температуре медленно образуется дилитиевое производное $\text{LiCB}_4\text{H}_4\text{CLi}$; реакция последнего с MeI приводит к *С,С*-диметильному производному, а обработка одним экв MeI и далее бромом дает $\text{MeCB}_4\text{H}_4\text{CBr}$. Взаимодействие с электрофильными агентами протекает по атомам бора. Так, бромирование в присутствии AlBr_3 дает $2\text{-Br-}1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_5$ ⁷⁴, а иодирование в присутствии Al_2I_6 приводит к образованию $2\text{-I-}1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_5$ ⁷⁵. Иод-карборан с триметиламином дает четвертичную аммониевую соль $[\text{Me}_3\text{N}^+\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_5]\text{I}^-$, что говорит о подвижности атома I связи B—I .

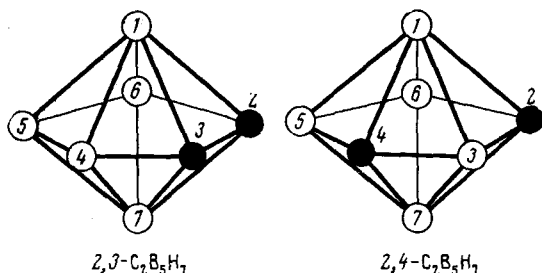


Рис. 12

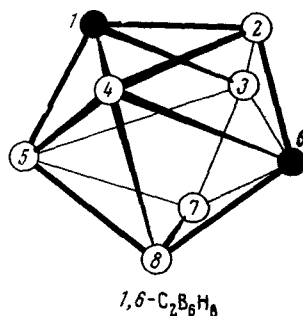


Рис. 13

Обработка $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ нафталиннатрием с последующим добавлением CoCl_2 и NaC_5H_5 и окислением воздухом приводит к смеси продуктов, из которой был выделен $1,7,2,4\text{-(CoC}_5\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ (3%)⁷⁶. Этот комплекс формально является производным тетрааниона $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5^{4-}$.

$\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ — *Дикарба-клозо-гептаборан*(7). В этом случае возможны четыре изомера. Из них получены только два — $2,3\text{-}$ и $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ (рис. 12). $2,3\text{-}$ изомер выделен с выходом около 1,5% в виде *С,С*-диметильного производного из смеси с другими карборанами, образующимися в реакции B_5H_9 с диметилацетиленом. Структура соединения определена методами ЯМР и ИК-спектроскопии⁴⁰.

Изомер $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ более доступен и подробнее изучен. Впервые он был получен в реакции B_5H_9 с ацетиленом в электрическом разряде^{26, 27}. С выходом до 40% этот изомер образуется из $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ при пиролизе при 450° за 10 сек. Пиролиз при температуре выше 300° в течение 8 часов приводит к единственному летучему продукту реакции — $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$; выход достигает 38%^{57, 58, 77}. Этот карборан образуется также наряду с другими продуктами из смеси диборана и ацетилена в электрическом разряде^{54, 55}. Строение $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ было предложено на основании данных ЯМР, ИК- и масс-спектрометрии⁷⁷. В дальнейшем структура пентагональной бипирамиды подтверждена данными микроволновой спектроскопии⁷⁸. В результате изучения колебательных спектров $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ и двух других низших карборанов — $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ и $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ — было сделано отнесение частот всех линий, определены интегральные интенсивности линий и рассчитаны константы поляризации⁷⁹.

Изомер $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ реагирует с BuLi в эфире с образованием дилитиевого производного. Исходя из литийпроизводных, получены *С*-метил, *С,С*-диметил, *С*-бром и *С*-(триметилсилил) производные $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$. При обработке карборана спиртовой щелочью происходит полная деструкция⁸⁰. Электрофильные реакции протекают по атому бора в поло-

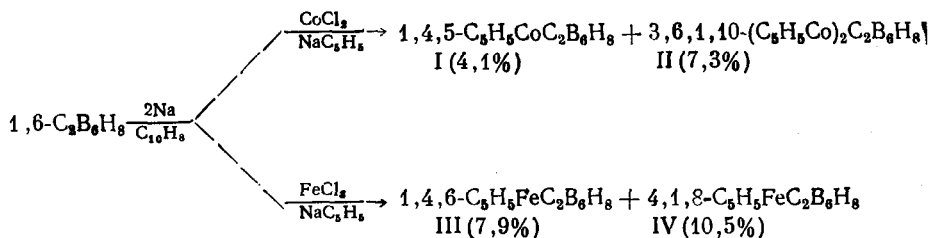
жении 5. Например, бромирование в присутствии AlBr_3 приводит к $5\text{-Br-2,4-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ ⁸⁰, а хлорирование — к $5\text{-Cl-2,4-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ ⁸¹. В условиях радикального хлорирования образуется смесь всех изомеров 1-, 3- и $5\text{-Cl-C}_2\text{B}_5\text{H}_8$.

В реакции изотопного обмена с B_2D_6 при комнатной температуре участвуют атомы водорода, связанные с В(3), В(5) и В(6), а при нагревании до 100° обмениваются и атомы водорода у В(1) и В(7)⁸².

При действии нафталин-натрия на раствор $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ в ТГФ с дальнейшей обработкой CoCl_2 и NaC_5H_5 и окислением воздухом, образуется смесь соединений, восемь из которых были выделены⁸³. Два из них являются производными дианиона $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7^{2-}$ и тетрааниона $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7^{4-}$. Кроме того, имеются одно- и двухъядерные комплексы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6)$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_2(\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6)$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8)$ и $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_2(\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8)$, являющиеся продуктами диспропорционирования полиэдрического карборанового лиганда $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$. Механизм диспропорционирования не установлен.

Обработка реакционной смеси, полученной при восстановлении $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$, FeCl_2 и NaC_5H_5 с последующим окислением кислородом, приводит к образованию преимущественно $5\text{-}[(2\text{-}2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_8)\text{-}1,2,4\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6]$ и небольшого количества $1,2,4\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{HC}_2\text{B}_4\text{H}_6$ и $5\text{-R-}1,2,4\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$, где $\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$ (следы). Интересно отметить, что аналогичные комплексы железа с карборановым лигандом образуются непосредственно из $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при нагревании их в газовой фазе. Выделены $1,2,4\text{-(CO)}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ и $5,1,7\text{-(CO)}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ ⁸⁴.

$\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ — Дикарба-клозо-октаборан (8). Возможны 6 структурных изомеров. Однако до настоящего времени получен только изомер $1,6\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8$. Впервые он был выделен с выходом около 12% в виде C,C- диметильного производного из реакции гексаборана (10) с диметил-ацетиленом³³. Как наиболее вероятную авторы предложили структуру додекаэдра (рис. 13). Хоторн и сотр. получили этот изомер в смеси с другими карборанами при пиролизе $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$; выход $1,6\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ достигает 30%^{31, 32, 85}. Предложен также метод синтеза, основанный на пиролизе $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ в присутствии B_2H_6 ⁸⁶. Расщепление $1,6\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ под действием Me_4NBH_4 при нагревании в диглиме с последующей обработкой сухим HCl приводит к смеси монокарба-идо-боранов CB_5H_8 , $1\text{-MeCB}_5\text{H}_8$ и $3\text{-MeCB}_5\text{H}_8$ ⁸⁷. Восстановление $1,6\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ нафталин-натрием в ТГФ с последующей обработкой солями переходных металлов и NaC_5H_5 приводит к ряду π -комплексов переходных металлов с карборановыми лигандами C_2B_6 ⁸⁸.



На примере C- (фторфенил)-производных $1,6$ -дикарба-клозо-октаборана определены реакционные константы карборанильной группы: $\sigma_i = +0,08$; $\sigma_R^o = -0,02$ ⁸⁹.

$\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$ — Трикарба-клозо-октаборан (7). Соединение $\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$ по праву считается одним из самых интересных и необычных карборанов и является представителем трикарба-клозо-боранов — соединений, которые согласно принципу изoeлектронности должны быть либо положительно

заряжены, либо в результате отщепления одного протона от атома углерода существовать как в целом нейтральная молекула. При этом два атома углерода отличны от третьего, у которого имеется свободная пара электронов.

Карборан $C_3B_5H_7$ получен пиролизом $\mu-SiH_3$ - или $4-SiH_3-2,3-C_2B_4H_7$ с выходом 15—20%³⁹. По данным спектров ЯМР ^{11}B и ПМР, для карборана характерны быстрые переходы между двумя структурами *a* и *b* (рис. 14), и наблюдаемые спектры ЯМР оказываются усредненными. Так, спектр ЯМР ^{11}B содержит три дублета с относительной интенсивностью 2:2:1, спектр ПМР — три квадруплета протонов, связанных с бором, и сигнал C—H-протона с относительной интенсивностью 5:2.

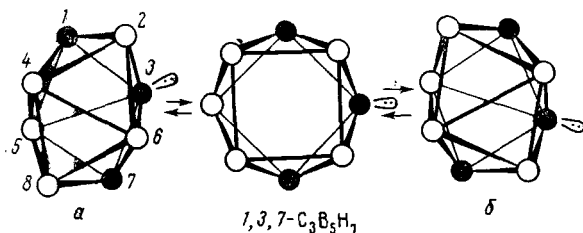


Рис. 14

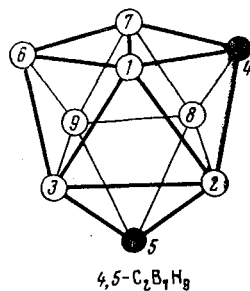


Рис. 15

$C_3B_5H_7$ стабилен на воздухе, выдерживает нагревание до 250°. При нагревании до 450° количественно протекает частичная деструкция и образуется $2,4-C_2B_5H_7$. «Судьба» отщепляющегося атома углерода не прослеживалась.

$C_2B_7H_9$ — Дикарба-клозо-нонаборан(9). Возможны 6 изомеров. Известен изомер $4,5-C_2B_7H_9$ (рис. 15), который получается при пиролизе $C_2B_7H_{11}$ с выходом около 7%^{32, 85} наряду с другими карборанами. Выход $C_2B_7H_9$ повышается при пиролизе натриевой соли $C_2B_7H_{13}$ ⁸⁵. $4,5-C_2B_7H_9$ образуется также с выходом 30% в результате медленной реакции $1,6-C_2B_6H_8$ с B_2H_6 при комнатной температуре⁹⁰. Структура соединения, предложенная по данным спектров ИК и ЯМР^{32, 85} подтверждена рентгеноструктурным анализом на примере $4,5-Me_2C_2B_7H_7$ ⁹¹.

Реакция электрофильного замещения в $4,5-C_2B_7H_9$, как и ожидалось, протекает по атому бора в положении 6 как наиболее удаленному от атомов углерода. Были получены 6-Me-, 6-Et- и 6-Br- $4,5-C_2B_7H_8$. Продуктом исчерпывающего бромирования при 100° является тетрабромпроизводное⁹², а не пентабромид. Восстановление $4,5-C_2B_7H_9$ натрием в ТГФ с последующей обработкой $CoCl_2$ и NaC_5H_5 и окислением воздухом приводит к образованию трех комплексов — $2,3,10-C_2H_5CoC_2B_7H_9$ (I), $4,1,8-C_5H_5CoC_2B_6H_8$ (II) и $1,2,3,6-(C_2H_5Co)_2C_2B_8H_{10}$ (III). Соединение II — кобальтовый аналог железокарборана $4,1,8-C_5H_5FeC_2B_6H_8$. Комплексы I и III — производные дианиона $C_2B_7H_9^{2-}$ и тетрааниона $C_2B_8H_{10}^{4-}$. На примере C-фторфенильных производных определены $\sigma_i = 0,09$; $\sigma_R^\circ = -0,05$ для 4-4,5- $C_2B_7H_8$ -группы. По мнению авторов, σ_R° этой группы больше, чем соответствующая константа для других карборанов⁸⁹.

$CB_9H_{10}^-$ — Декагидро-монокарба-клозо-декаборат(1—). Возможны два изомера. Один из них 1- $CB_9H_{10}^-$ (рис. 16) получен по следующей

$C_2B_8H_8$ ⁹⁸. Из всех трех изомеров *клозо*- $C_2B_8H_{10}$ наиболее стабильным является 1,10-изомер. 1,2- и 1,6-изомеры нацело превращаются в 1,10-изомер при нагревании до 300°. Из химических свойств следует отметить довольно высокую кислотность C—H-протонов, которые легко отрываются под действием сильных оснований (pK_a 1,10-изомера составляет 27,3⁹⁹). При взаимодействии 1,6- и 1,10- $C_2B_8H_{10}$ с BuLi образуются дилитиевые производные, из которых получены различные C-замещенные карбораны^{100–102}. Действие водно-спиртовой щелочи на 1,6- $C_2B_8H_{10}$ приводит к частичной деструкции карборана, при этом элиминируется атом бора в положении 2 и образуется $C_2B_7H_{12}$. Аналогично протекает реакция с пиперидином.

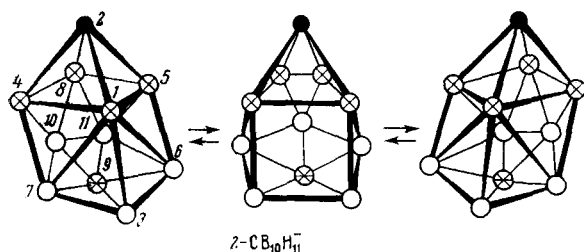


Рис. 18

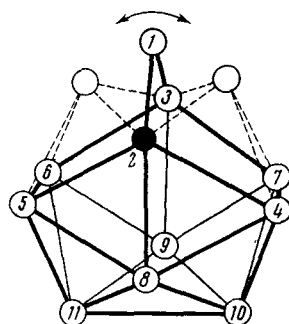


Рис. 19

Под действием кислот 1,6-изомер разрушается до борной кислоты, реакция 1,6- $C_2B_8H_{10}$ с дибораном дает 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$. Изомер 1,10- $C_2B_8H_{10}$ устойчив к действию как кислот, так и щелочей. При фотохимическом хлорировании 1,10- $MeC_2B_8H_8$ образуется 1,10- $(CCl_3)_2C_2B_8Cl_8$ ¹⁰⁰. Дианионы из 1,6- и 1,10- $C_2B_8H_{10}$ образуют широкий набор комплексов с переходными металлами^{88, 103}.

Определены значения σ_i и σ_R° , равные +0,10 и —0,02 соответственно для карборанильной 1,6- $C_2B_8H_8$ -группы, и +0,05 и —0,01 для 1,10- $C_2B_8H_8$ группы. Полученные данные свидетельствуют о слабом электроноакцепторном эффекте этих групп. Этот эффект усиливается при переходе от пятикоординационного к шестикоординационному атому углерода (σ_R +0,19 для 1-1,7- $C_2B_{10}H_{11}$ -группы). При удалении атомов углерода друг от друга, как и в случае $C_2B_{10}H_{12}$, величина σ_R° уменьшается¹⁰⁴.

$CB_{10}H_{11}^-$ — *Ундекагидро-монокарба-клозо-ундекаборат(1—)*. Возможно 5 изомеров. К настоящему времени известен только один изомер — 2-карба-клозо-ундекаборат(1—)^{42, 93} (рис. 18). Спектр ЯМР ^{11}B на частоте 80,5 мГц для этого изомера состоит из трех дублетов с относительной интенсивностью 1 : 5 : 4. Авторы полагают, что атом углерода находится в положении 2, причем структура быстро перегруппировывается по механизму *dsd* в структуру, ей эквивалентную (рис. 18). Поэтому в спектре ЯМР ^{11}B атомы B в положениях 1, 4, 5, 8, а также в положениях 3, 6, 7, 10, 11 оказываются неразличимыми, а атом в положении 9 дает сигнал с относительной интенсивностью 1⁹⁴. Следует отметить, что для объяснения наблюдаемого спектра может быть предложен другой механизм изомеризации 2- $CB_{10}H_{11}^-$, который был использован Толпином и Липскомбом в случае $B_{11}H_{11}^{2-}$ (рис. 10)¹⁰⁵. При этом, если в 2- $CB_{10}H_{11}^-$ «раскрытие — замыкание» структуры осуществляется за счет атомов в

положении 1, 4, 5, 8, соседних с атомом углерода в положении 2, в спектре ЯМР ^{11}B также должны наблюдаться три дублета с относительными интенсивностями 1:5:4, относящиеся к атомам бора в положении 9; 3, 7, 6, 10, 11; 1, 4, 5, 8 соответственно.

$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ — Дикарба-клозо-ундекаборан (11). Из 20 возможных изомеров этого карборана известен лишь один — 2,3- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (рис. 20), который образуется при пиролизе $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ при 100° с выходом $\sim 22\%$. В этих же условиях выход С,С-диметильного производного из соответствующего дикарбаундекабората достигает 75% ^{106, 32}. Строение $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ было предложено на основании данных спектров ЯМР ^{11}B , ПМР и факта образования оптически неактивного $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{Ph}$ из оптически активного

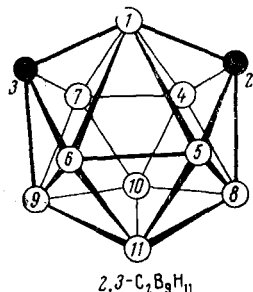


Рис. 20

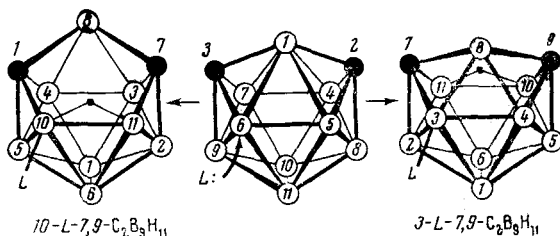


Рис. 21

аниона $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{Ph}^-$ (это свидетельствует о том, что через атомы углерода проходит плоскость симметрии¹⁰⁷). В дальнейшем эта структура была подтверждена рентгеноструктурным анализом¹⁰⁸.

При окислении 2,3- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ солями Fe^{3+} или $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в водных растворах происходит частичное разрушение исходного карборана с образованием $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ ^{109, 32}. Действие хромовой кислоты на 2,3- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ в бензоле при 0° приводит к продукту «окислительного гидроксирования» — 4,5-(ОН)₂-2,3- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ ¹¹⁰.

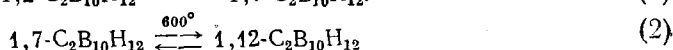
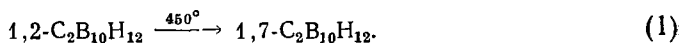
Нуклеофильные агенты с $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ дают аддукты типа $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{L}$ ^{106, 111, 112}. При взаимодействии 2,3- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ с рядом оснований Льюиса (L) происходит раскрытие клозо-карборановой структуры с образованием $10\text{-L-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$. В качестве L использовались Bu^- , Me^- , H^- , производные малоновой кислоты, карборанил-анионы — $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_5^-$, $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_6^-$ ¹¹¹. Однако с другими основаниями Льюиса, такими, как EtO^- , PPh_3 , NMe_3 , образуется 3-замещенное производное 3-L-7,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ¹¹². Образование в одном случае 10-замещенных, а в другом 3-замещенных дикарбаундекаборат-анионов может быть связано, по мнению авторов¹¹², с тем, что в одном случае при атаке L атом бора в положении 1 в $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ отходит в сторону, противоположную атакующему основанию Льюиса, и при этом образуется изомер $10\text{-L-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$, а в другом — направление движения этого атома бора обратное и образуется 3-L-7,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (рис. 21). Однако нам кажется такое объяснение недостаточным (см. главу VI).

2,3- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ взаимодействует с двумя эквивалентами Na в ТГФ, причем второй эквивалент присоединяется лишь в присутствии нафталина, и при обработке реакционной смеси CoCl_2 и NaC_5H_5 с последующим окислением воздухом образуется смесь комплексов⁸⁸. Величины σ_i и σ_R для карборанильной 2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ группы составляют +0,12 и 0,01 соответственно^{114, 115}.

$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ — Додекагидро-монокарба-клозо-додекаборат (1—). Единственно возможный изомер $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ (рис. 22) образуется наряду с $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ из цианодекаборана^{93, 42}. Строение карборана предложено на основании данных спектра ЯМР ^{11}B , который содержит три дублета относительной интенсивности 1 : 5 : 5. Карборан не окисляется в ацетонитриле на аноде вплоть до потенциала 2,4 в⁹⁴.

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ — Дикарба-клозо-додекаборан (12). Известны все три возможных изомера — 1,2-; 1,7- и 1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (рис. 23). Данные о химических свойствах изомеров $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ очень многочисленны, и поэтому мы рассматриваем лишь наиболее общие их свойства. Более подробные сведения можно найти в ряде обзорных работ^{2, 3, 15, 113}.

Термодинамическая устойчивость изомеров карборана (12) изменяется в ряду $o > t \sim p$.



При высокой температуре (уравнение 2) образуется равновесная смесь *t*-изомера и *p*-изомера¹¹⁶. При действии сильных оснований при комнатной температуре легко происходит отрыв протонов от атомов углерода с образованием соответствующих карборанил-анионов.

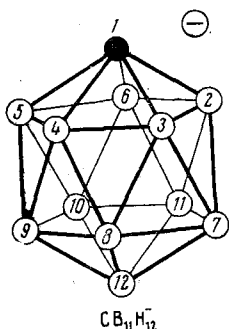


Рис. 22

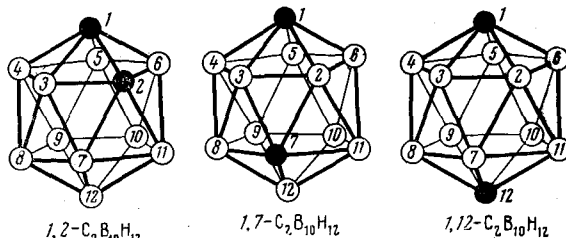


Рис. 23

Величины pK_a , определенные различными методами, для *o*-, *t*- и *p*-изомеров соответственно составляют 19; 24; 26¹¹⁷ и 23,3; 22,9; 30¹¹⁸. В жестких условиях при действии щелочей, как показал Хоторн и сотр., происходит расщепление *o*- и *t*-карборанового ядра с образованием 1,2- и 1,7- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ ^{30, 119}. 1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ претерпевает аналогичное расщепление в 2,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$ только в 20%-ном растворе КОН в кипящем пропандиоле, и то с невысоким выходом. Протонирование этого аниона приводит к неполярному соединению 2,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ ¹²⁰.

Стабильность изомеров карборана-12 изменяется в последовательности $o < t < p$. Взаимодействие ди- и монометаллических производных щелочных и щелочноземельных металлов с электрофильными агентами приводит к C-производным. Электрофильное замещение протекает по атомам бора, наиболее удаленным от атомов углерода. В случае 1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ замещение идет прежде всего в положение 9(12); 1,7-изомер замещается в положение 9(10), а 1,12-изомер — в единственно возможное положение 2. Легкость и скорость электрофильных реакций для карборанов в триаде изменяется аналогично в ряду $o > t > p$.

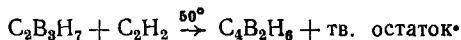
Окисление изомеров $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ под действием KMnO_4 в кислой среде приводит к образованию всех возможных В-оксипроизводных¹²¹. Вос-

становление под действием натрия в жидком аммиаке или ТГФ приводит к дианионам¹²², причем окисление дианиона, полученного из 1,12-карборана(12), дает 1,7-карборан(12), а окисление дианионов, полученных из 1,7- и 1,2-карборанов(12) дает 1,2-карборан(12)^{123, 124}. Обработка дианионов CoCl_2 или солями других переходных металлов и NaC_2H_5 приводит к комплексам, в которых атом металла становится тринадцатой вершиной многогранника^{125, 126}. При протонировании дианионов образуются моноанионы — дикарбадодекабораты(1—). Структура некоторых из них определена рентгеноструктурным анализом^{127, 128}. Молекулярная структура *o*-, *m*- и *p*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ определена методом электронографии¹²⁹. Величины σ_i и σ_π° определены на примере фторфенильных производных соответствующих 1,2- и 1,7-изомеров карборанов и равны +0,295; +0,004 и +0,213; —0,036 соответственно¹¹⁴.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИДО - И АРАХНО -КАРБОРАНОВ

1. Нидо-карбораны

$\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ — Дикарба-нидо-пентаборан(7). В случае $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ возможны три изомера. Единственный полученный из них — 1,2- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ — выделен из реакции тетраборана(10) B_4H_{10} с ацетиленом в газовой фазе при 50°. Структура (рис. 24) основывается на данных спектров ЯМР^{11В} и ПМР¹³⁰. В газовой фазе при 50° карборан устойчив, но разрушается при 100°. В жидком состоянии уже при 25° происходит полимеризация с образованием $(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7)_x$. Полимеризация значительно ускоряется в присутствии HCl , полярных растворителей и других полярных веществ. В разбавленных неполярных растворах это соединение сравнительно устойчиво. Приведенные ниже схемы иллюстрируют некоторые его химические свойства¹³¹.



С целью установления особенностей образования $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ была исследована реакция $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ с ацетиленовыми соединениями, меченными дейтерием и ^{13}C . Показано, что алкин внедряется преимущественно по связи $\text{C}—\text{B}$ и в меньшей степени по связи $\text{C}—\text{C}$ ¹³².

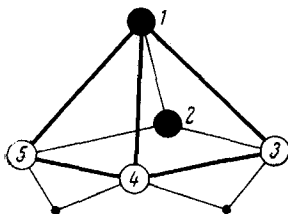
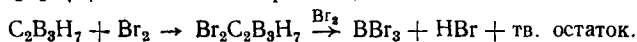
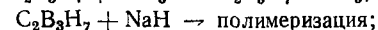
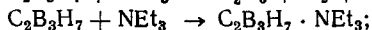
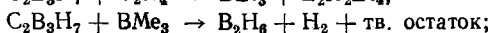
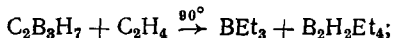
1,2- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$

Рис. 24

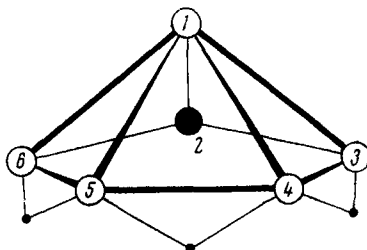
2- $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_5$

Рис. 25

С пентакарбонилем железа $1,2-C_2B_3H_7$ образует π -комплекс¹³¹. При реакции $(\pi-C_2B_3H_7)Co(\pi-C_5H_5)$, аналога $(\pi-C_2B_3H_7)Fe(CO)_3$, с гидридом натрия с последующей обработкой $CoCl_2$ и NaC_5H_5 образуется комплекс типа $[(\pi-C_5H_5)Co]_2(\pi-C_2B_3H_5)$, который представляет собой пример двух-ядерного комплекса с тремя параллельными плоскими лигандами⁷⁶.

CB_5H_9 -Монокарба-нидо-гексаборан(9). Из двух возможных изомеров этого карборана известен изомер $2-CB_5H_9$ с атомом углерода в основании пентагональной пирамиды (рис. 25). Это соединение является одним из продуктов пиролиза метилпентаборана⁸⁸. $2-Et-2-CB_5H_9$ с выходом 3,3% образуется в реакции пентаборана с метилацетиленом

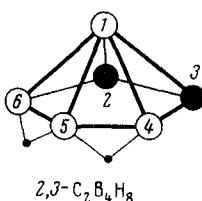
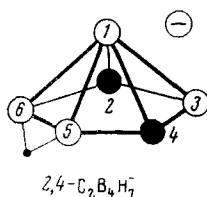


Рис. 26

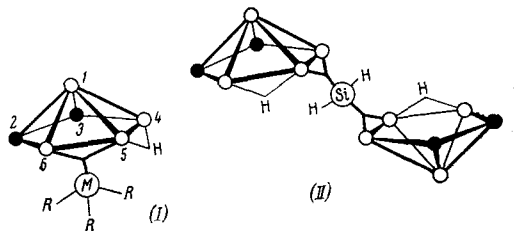


Рис. 27

лития¹³³. Метильные производные $2-CB_5H_9$ являются также побочными продуктами при получении $2,3-C_2B_4H_8$ ¹³⁴. Полностью алкилированный монокарба-нидо-гексаборан(9) $MeCB_5H_9Me$ является побочным продуктом реакции ацетилена с тетраэтилдибораном^{135, 136}. Структура CB_5H_9 , предложенная на основании данных спектров ЯМР ^{11}B ^{137, 138}, была подтверждена методом микроволновой спектроскопии¹³⁹. Пиролиз CB_5H_9 при 250° в течение 3,5 дней приводит к $1,7-C_2B_{10}H_{12}$ и $C_2B_7H_{13}$ ¹⁴⁰. Такой метод синтеза высших карборанов из низших представляет определенный теоретический интерес*.

$C_2B_4H_8$ — Дикарба-нидо-гексаборан(8). Возможны три изомера этого карборана, два из которых получены (рис. 26). $2,4-C_2B_4H_8$ представлен производным — внутренней аммониевой солью — $C_2B_4H_7-N^+Me_3$ (см. стр. 1384)⁷³. Второй изомер — $2,3-C_2B_4H_8$ — доступен и хорошо изучен. С выходом около 40% это соединение образуется при пиролизе смеси пентаборана(9) с ацетиленом при 235° в течение 40 часов⁷². Структура карборана, предложенная на основании данных ЯМР ^{11}B , ПМР и ИК-спектроскопии^{34, 72, 141}, была подтверждена рентгеноструктурным анализом его *С,С*-диметильного производного^{142, 143}. Колебательные спектры незамещенного и *С*-метил-замещенных карборанов приведены и обсуждаются в работе¹⁴⁴. Пиролиз $2,3-C_2B_4H_8$ приводит к смеси низших *клозо*-карборанов, и этот процесс является наиболее удобным методом синтеза *клозо*-карборанов $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ и $C_2B_5H_7$ ^{57, 58, 77}. Реакции электрофильного галогенирования $2,3-C_2B_4H_8$ и его *С*-метильных производных идут по атомам бора, соседним с атомами углерода, принадлежащими основанию молекулы^{145, 146}. Такое направление реакции не согласуется с величинами зарядов, рассчитанными по методу ССП, согласно которым электрофильные реакции должны протекать по атому бора в положении 1. Для объяснения такого течения реакции авторы⁴⁹ провели

* Хоторн и сотр.¹⁴⁰ предполагают получить $1,2-C_2B_{10}H_{12}$, исходя из $2,3-C_2B_4H_8$ и B_6H_{10} , а также изучить состав продуктов, образующихся из B_6H_{10} и $C_3B_3H_7$ и $C_4B_2H_6$.

сравнительную оценку связывающих орбиталей в молекуле и указали на значительную роль орбиталей каркаса в ходе реакции (см. главу VI).

Изучен изотопный обмен $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ с D_2 и B_2D_6 и получены различные дейтеропроизводные этого карборана¹⁴⁷. При действии на эфирный раствор $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ гидрида натрия образуется дикарба-нидо-гексаборат(1—)-анион $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7^{148}$, который с алкилгалогенидами Si, Ge, B, Pb, Sn, а также с хлорсиланом и хлоргерманом дает соответствующие мостиковые производные, в которых атом элемента связан трехцентровой связью с двумя атомами бора карборана^{149, 151}. Взаимодействие SiH_2Cl_2 с двумя эквивалентами $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7^-$ в ТГФ при 0° приводит с

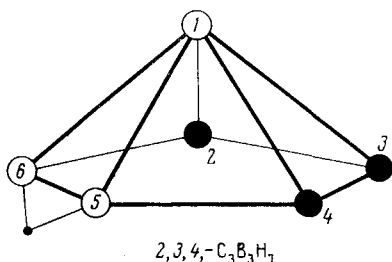


Рис. 28

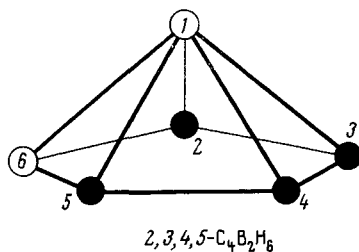


Рис. 29

70%-ным выходом к соединению с двумя карборановыми лигандами, связанными с SiH_2 группой двумя трехцентровыми связями — μ, μ' - $\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7)_2$ (рис. 27)^{151, 152}. Полученные соединения с мостиковой MR_3 или MR_2 -группой, содержащей непереходные элементы, являются хорошими примерами, иллюстрирующими возможность образования неклассической химической связи не только атомами бора, но и рядом других неэлектронодефицитных элементов, в том числе и углеродом (см. главу VI).

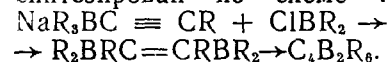
Реакция $\text{Na}^+\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7^-$ с $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ приводит сначала к комплексу, в котором железо связано трехцентровой связью с карборановым лигандом, — $\mu\text{-}[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7$; это соединение с 90%-ным выходом может быть превращено в π -комплексы $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_7)$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_8)$ ^{153, 84}. Взаимодействие $\text{Na}^+\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_7^-$ с NaC_5H_5 и CoCl_2 в ТГФ с последующим окислением воздухом приводит к $1,7,2,3\text{-(C}_5\text{H}_5\text{Co)}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ ⁷⁶. К π -комплексам переходного металла с карборановыми лигандами приводит также реакция $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ с избытком $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 240° . Этой реакцией получены $1,2,3\text{-(CO)}_3\text{FeC}_2\text{B}_4\text{H}_8$ и $1,2,3\text{-(CO)}_3\text{FeC}_2\text{B}_3\text{H}_7$ ^{154, 84}.

$\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_7$ — Трикарба-нидо-гексаборан(7). Из четырех возможных изомеров получен один — $2,3,4\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_7$ (рис. 28). С-метильные производные этого карборана образуются при 50° в реакции тетраборана(10) B_4H_{10} с ацетиленом в газовой фазе. Выходы метилпроизводных $2\text{-Me-C}_3\text{B}_3\text{H}_8$, $2,3\text{-}$ и $2,4\text{-Me}_2\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_8$ составляют 3,3; 6,5; 5,3%, соответственно^{155, 156}. Взаимодействие B_4H_{10} с C_2H_2 — реакция первого порядка по B_4H_{10} и нулевого по ацетилену. Предполагаемый механизм реакции включает на первой, самой медленной стадии, образование B_4H_8 , который далее быстро взаимодействует с ацетиленом, давая твердый полимерный остаток $(\text{C}_2\text{BH}_4)_x$ (80%) и смесь летучих продуктов, в которой присутствуют также $4\text{-MeCB}_3\text{H}_8$, $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ и $2,3,4\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_7$ с общим выходом менее 2%¹⁵⁶. В ряде работ механизм образования трикарбагексаборана(7) и его метильных производных изучали с использованием C_2D_2 ^{158, 157}. При действии сильных оснований на $2,4\text{-Me}_2\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_8$ и другие производные

$C_3B_3H_7$ происходит отрыв протона из мостикового положения с образованием соответствующих анионов. Обработка этих анионов DCl приводит к μ -D-производным $C_3B_3H_7^{157, 158}$. Обработка аниона $2-MeC_3B_3H_7^-$ бромидом пентакарбонилмарганца приводит к аддукту, в котором, по мнению авторов¹⁵³, Mn связан σ -связью с атомом бора карборанового лиганда. При нагревании аддукта выделяется два эквивалента CO и образуется $2-Me-1,2,3,4-(CO)_3MnC_3B_3H_5$. К аналогичным комплексам приводит нагревание в газовой фазе $2-Me-C_3B_3H_6$ и $2,3-Me_2-C_3B_3H_6$ с $Mn_2(CO)_{10}$ ¹⁵⁸.

$C_4B_2H_6$ —*Тетракарба-нидо-гексаборан(6)*. Соединение $C_4B_2H_6$ завершает семейство *нидо*-карборанов $C_nB_{6-n}H_{10-n}$, имеющих структуру пентагональной пирамиды. Из

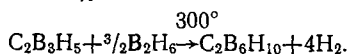
трех возможных изомеров получен один, в котором все атомы углерода расположены в основании пирамиды (рис. 29). Полностью алкилированный карборан был синтезирован по схеме¹⁵⁹:



Незамещенный карборан $C_4B_2H_6$ получен пиролизом

1,2-тетраметиленидборана⁶³. С 5—10%-ным выходом этот карборан образуется также в реакции $C_2B_3H_7$ с C_2H_2 ^{131, 132}. Структура карборана $C_4B_2H_6$ была установлена методами ЯМР¹¹B, ПМР, ИК-спектроскопии^{63, 159, 160}, а также микроволновой спектроскопией¹⁶¹. По мнению авторов¹⁶¹, $C_4B_2H_6$ можно рассматривать как аналог π -комплексов циклопентадиенил-аниона, у которого один из атомов углерода основания и атом переходного металла замещены двумя атомами бора, хотя это только весьма формальное сходство.

$C_2B_6H_{10}$ —*Дикарба-нидо-октаборан(10)*. Из семи возможных изомеров получен лишь один — 3,6- $C_2B_6H_{10}$ (рис. 30). Выход его в реакции $C_2B_3H_5$ с дибораном менее 5%.



Предполагается, что в условиях реакции из B_2H_6 образуется B_3H_7 , который и реагирует с $C_2B_3H_5$, давая $C_2B_6H_{10}$ ⁶¹. Невысокий выход этого карборана связан, по-видимому, с его неустойчивостью. Так, в жидком состоянии 3,6- $C_2B_6H_{10}$ разрушается с образованием главным образом $C_2B_6H_8$ и $C_2B_5H_7$. 3,6- $C_2B_6H_{10}$ является первым карбораном, изоэлектронным B_8H_{12} . Структура соединения (1) установлена на основании данных ЯМР¹¹B и ПМР-спектроскопии. Авторы⁶¹ не исключают также возможность таутомерных переходов между эквивалентными структурами II и III (рис. 30). В работе⁶¹ приведены также величины межатомных расстояний в молекуле.

$C_2B_7H_{11}$ —*Дикарба-нидо-нонаборан(11)*. Для этого карборана возможно существование 25 изомеров положения атомов углерода в молекуле. Реакция октаборана (12) B_8H_{12} с ацетиленовыми соединениями приводит с выходом около 65% к смеси двух *нидо*-карборанов с семью и восемью атомами бора в молекуле^{40, 162}. Незамещенный карборан $C_2B_7H_{11}$ интересен тем, что, по данным ЯМР¹¹B, ПМР и ИК-спектроскопии, один из атомов бора, находящийся в положении 8, связан σ -связями с двумя атомами водорода, т. е. это соединение является первым примером карборана, содержащего BH_2 -группу (рис. 31)¹⁶¹.

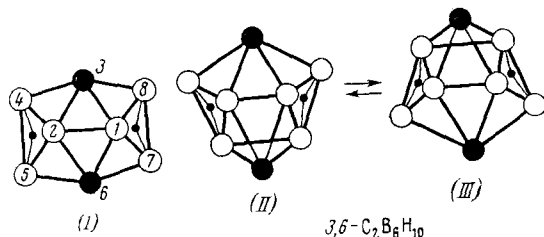


Рис. 30

Обращает на себя внимание тот факт, что С,С-диметильное производное этого карборана, полученное реакцией B_8H_{12} с диметилацетиленом, имеет строение, отличное от строения незамещенного $C_2B_7H_{11}$ (рис. 31), что отчетливо проявляется в спектрах ЯМР ^{11}B , ПМР 1H . Рентгеноструктурный анализ 163 подтвердил структуру для $Me_2C_2B_7H_9$, предложенную на основании ЯМР ^{11}B , ПМР и ИК-спектроскопии 40 . Структурные различия и большая устойчивость С,С-диметильного производного $C_2B_7H_{11}$ объясняются стерическим или электронным влиянием метильных групп 162 .

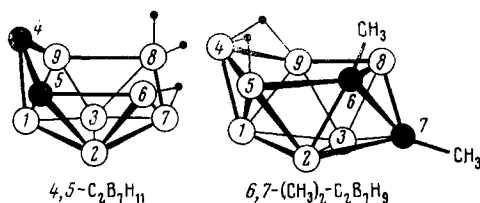


Рис. 31

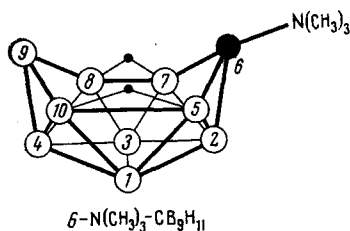
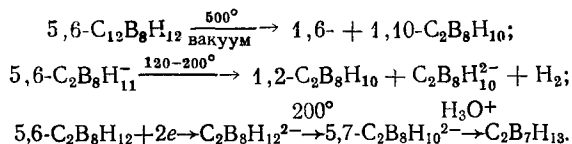


Рис. 32

$C_4B_9H_{13}$ —Монокарба-нидо-декаборан (13). Возможно 4 изомера $C_4B_9H_{13}$. Известен изомер 6- CB_9H_{13} , полученный в виде $B_8H_{11}C-NMe_3$ (рис. 32). Структура карборана установлена на основании данных ЯМР ^{11}B , ПМР и ИК-спектров 42 .

$C_2B_8H_{12}$ —Дикарба-нидо-декаборан (12). Из 16 возможных изомеров $C_2B_8H_{12}$ получено два—5,6- и 5,7- $C_2B_8H_{12}$ (рис. 33). Изомер 5,6- $C_2B_8H_{12}$, как уже отмечалось, является основным продуктом реакции октаборана (12) B_8H_{12} с ацетиленом. С,С-диметильное производное получается аналогичной реакцией с диметилацетиленом. Строение карборанов предложено на основании данных ЯМР ^{11}B , ПМР и ИК-спектроскопии, а также на основании того факта, что при разложении С,С-диметильного производного в пропионовой кислоте на палладиевом катализаторе образуется *n*-бутан $^{40, 162}$. 5,6- $C_2B_8H_{12}$ получается также с 90%-ным выходом при окислении 7,8- $C_2B_8H_{12}$ в кислой среде Fe^{3+} при 20° в течение 4 часов 95 . Как уже отмечалось, нагревание 5,6-изомера в *N*-этилпиперидинборане дает 1,2- $C_2B_8H_{10}$ 95 . Некоторые другие реакции 5,6- $C_2B_8H_{12}$ приведены в работе 96 :



Взаимодействие 5,6- $C_2B_8H_{12}$ с EtO^- приводит с небольшим выходом к новому соединению класса *арахно*-карборанов—6,9- $C_2B_8H_{14}$ 98 . Другой изомер—5,7- $C_2B_8H_{12}$ (см. рис. 33) был получен в результате реакции $C_2B_7H_{12}^-$ с дибораном 41 . В этом соединении, по мнению авторов 41 , атом В в положении 6 находится в *sp*-гибридном состоянии, причем одна *p*-орбиталь является свободной. При взаимодействии с триметиламином эта орбиталь и орбиталь с парой электронов азота образуют связь В—N. Нагревание $C_2B_7H_{12}NMe_3$ до 150° приводит к образованию *клозо*-1,6- $C_2B_8H_{10}$, а обработка безводным HCl в CH_2Cl_2 при 80° дает исходный карборан—5,7- $C_2B_8H_{12}$. При обработке избытком HCl, кроме того, происходит замещение атома водорода в положении 6 на хлор и образуется 6-Cl-5,7- $C_2B_8H_{11}$ —карборан, имеющий, как и в незамещенном карборане,

свободную *p*-орбиталь. Пиролиз хлоркарборана в вакууме приводит к *клозо*-2-Cl-1,6- $C_2B_8H_9$, а обработка D_2O дает $C_2B_7H_{11}D_2$, причем дейтерий связан с атомами углерода⁴¹.

$C_{10}B_{10}H_{14}$ — *Монокарба-нидо-ундекаборан* (14). Из трех возможных изомеров получены производные лишь одного с атомом углерода в открытой грани (рис. 34). Анион этого карборана $CB_{10}H_{13}^-$ может быть получен либо из цианодекаборана^{93, 42}, либо реакцией декаборана с алкилизонитрилами^{42, 93, 164–167}. Из химических свойств $CB_{10}H_{13}^-$ отмечаются реакции электрофильного галогенирования. Реакция с BBr_3 при-

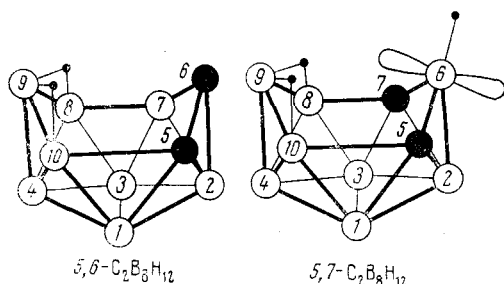


Рис. 33

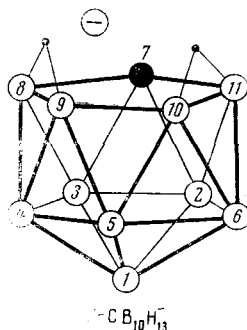


Рис. 34

водит к моно- и дибромпроизводным. Хлор при $0^\circ C$ разрушает этот анион. С иодом реакция не идет даже в присутствии катализаторов. $R_3NCB_{10}H_{12}$ в реакциях электрофильного галогенирования менее активен¹⁶⁷, так, например, бромирование протекает лишь в присутствии $AlCl_3$. Многочисленные *C*- и *B*-производные $CB_{10}H_{13}^-$ описаны в работе⁴². Из $CB_{10}H_{11}^{3-}$ и $H_3NCB_{10}H_{10}^{2-}$ были получены π -комплексы с переходными металлами⁴².

$C_2B_9H_{13}$ — *Дикарба-нидо-ундекаборан* (13). Из 9 возможных изомеров получены два соединения с атомами углерода в открытой грани и изомер с 2,9-расположением атомов углерода¹²⁰ (рис. 35). 7,8-, 7,9- и 2,9- $C_2B_9H_{13}$ получают при протонировании соответствующих дикарбаундекаборат-анионов, которые получают при щелочном расщеплении 1,2-, 1,7- и 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$. Строение карборанов и их анионов предложено на основании данных ЯМР ^{11}B , ПМР и ИК-спектроскопии^{30, 31, 32, 106, 119, 120}. 7,9-изомер значительно менее устойчив по сравнению с 7,8-изомером³².

О реакции термического разложения этих карборанов, которая приводит к *клозо*-2,3- $C_2B_9H_{11}$, уже упоминалось^{31, 32}. Взаимодействие 7,8- $C_2B_9H_{13}$ с триалкилалюминием и триалкилгаллием приводит к $R_2Al-C_2B_9H_{12}$ и соответствующему галлиевому производному¹⁶⁸. По данным спектров ЯМР ^{11}B и ПМР, $AlMe_2$ -группа совершает таутомерные переходы между двумя эквивалентными позициями (рис. 36)¹⁶⁹. Рентгеноструктурный анализ подтверждает вывод о «мостиковом» положении $AlMe_2$ -группы¹⁷⁰. Нагревание *нидо*- $B_9C_2H_{12}MR_2$ ($M=Al, Ga$) в бензоле приводит к *клозо*-1,2,3- $RC_2B_9H_{11}$. При нагревании до 450° эти соединения изомеризуются в металлокарборан с *m* — расположением атомов углерода.

Реакция с $TiCl_4$ как *нидо*-, так и *клозо*-металлокарборанов приводит к катализаторам, подобным катализаторам Циглера, в присутствии которых этилен полимеризуется при $25^\circ C$ и 1 *атм*¹⁶⁸. 7,8- $C_2B_9H_{13}$ титрует-

ся, как сильная одноосновная кислота^{30, 32}, а при действии сильных оснований отщепляется и второй мостиковый протон¹¹⁹.

Строение дикарба-нидо-ундекаборат(1—)-анионов было определено на основании данных спектров ЯМР¹¹В, ПМР и ИК. Мостиковый атом водорода в 7,8-С₂В₉Н₁₂ осуществляет быстрые таутомерные переходы между положениями 9, 10 и 10, 11. В 7,9-С₂В₉Н₁₂ мостиковый атом водорода связан с атомами в положениях 10, 11. Изучался также изотопный обмен 7,8- и 7,9-С₂В₉Н⁻₁₂ и их производных¹⁷¹. Из сравнения спектров различных производных 7,8-С₂В₉Н₁₂⁻ сделано отнесение линий в спектре ЯМР¹¹В этого аниона^{171, 172}. 7,9-С₂В₉Н₁₂ термодинамически бо-

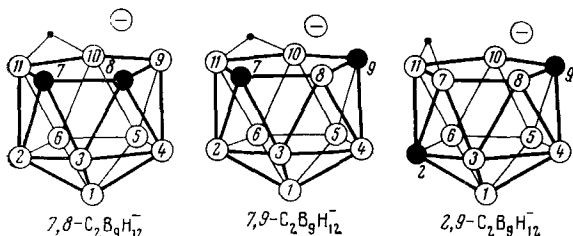


Рис. 35

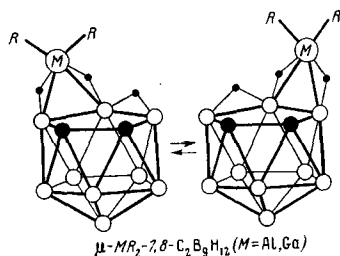


Рис. 36

лее стабилен, чем 7,8-изомер и при нагревании до 300° происходит изомеризация 7,8 в 7,9-С₂В₉Н₁₂⁻^{119, 173}.

Реакции электрофильного замещения 7,8-С₂В₉Н₁₂⁻ протекают по открытой грани с образованием 9-замещенных 7,8-С₂В₉Н₁₁⁻. Так, например, иодирование I₂ в водноэтанольном растворе дает 9-И-7,8-С₂В₉Н₁₁⁻. Реакция окислительного замещения приводит к 9- и 10-замещенному 7,8-изомеру^{174, 175}. Алкилирование 7,9-С₂В₉Н₁₂²⁻ дает 10-Alk-7,9-С₂В₉Н₁₁⁻ (рис. 37)¹⁷⁶. При окислении 7,9-С₂В₉Н₁₂⁻ хромовой кислотой образуется с хорошим выходом С₂В₇Н₁₃¹⁷⁷. Осторожное окисление 7,8-С₂В₉Н₁₂⁻ в кислой среде при -15° К₂Сг₂О₇ приводит к стабильному карборану С₄В₁₈Н₂₂. По данным ЯМР¹¹В, ПМР, ИК- и УФ-спектроскопии предложена структура, в которой два фрагмента С₂В₉Н₁₁ связаны двумя трехцентровыми связями (рис. 38)¹⁷⁸. Окисление 7,8-С₂В₉Н₁₂⁻ солями Fe³⁺ в кислой среде, как уже отмечалось, приводит к 5,6-С₂В₈Н₁₂⁹⁵. Многочисленные комплексы переходных металлов были получены с дикарбо-боллид-ионами С₂В₉Н₁₁²⁻^{2, 19-23, 179}. Взаимодействие 7,8-С₂В₉Н₁₁²⁻ с GeI₂, SnCl₂, Pb(OAc)₂ приводит к гетероаналогам трикарба-клозо-додекаборана(11)¹⁸⁰. Данные мессбауэровской спектроскопии ¹¹⁹Sn в случае соединения 3-Sn-1,2-С₂В₉Н₁₁ указывают на 5s² характер внешней электронной оболочки атома олова Sn(II)¹⁸¹. Из 7,9-С₂В₉Н₁₂²⁻ было получено аналогичное соединение с Ge. В реакции 7,9-С₂В₉Н₁₂²⁻ с SnCl₂ обра-

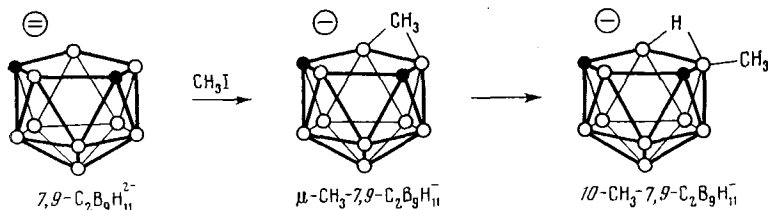
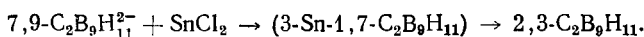


Рис. 37

зуется $2,3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$. Промежуточно образуется $3\text{-Sn-1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ ¹¹²:



Взаимодействие дикарболлид-ионов с RBCl_2 приводит к восстановлению икосаэдрической структуры, при этом образуется $3\text{-R-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ^{182–185}. Определены σ_i и σ_R° для $7,8\text{-}$ и $7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ и соответствующих дикарболлид-ионов^{114, 186}. Авторы¹⁸⁸ считают, что второй отрицательный заряд в $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ располагается в основном на атомах бора, не лежащих в открытой грани.

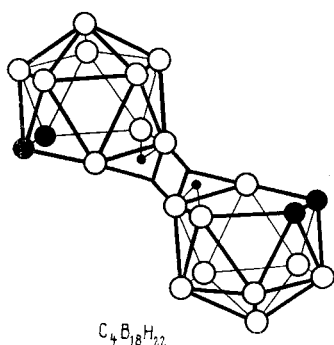


Рис. 38

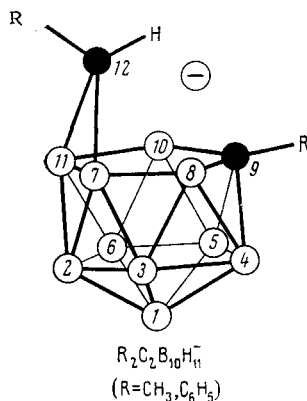


Рис. 39

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ — Дикарба-нидо-додекаборан (14). Нейтральные соединения не получены. Анионы соответствующих *нидо*-карборанов образуются при протонировании дианионов $(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})^{2-}$, полученных из $1,2\text{-}$, $1,7\text{-}$ и $1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ¹⁸⁷. Строение одного из изомеров $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ по данным рентгеноструктурного анализа приведено на рис. 39^{127, 128}.

2. Арахно-карбораны

Арахно-карбораны имеют общую формулу $\text{C}_{0-6}\text{B}_n\text{H}_{n+6}$. Этот класс карборанов менее всего изучен. До настоящего времени получено лишь два соединения, относящиеся к *арахно*-карборанам. Структура их открытая, так же как и у *нидо*-карборанов, и отличается лишь числом атомов водорода в открытой грани. Наиболее объективный признак, характеризующий *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-карбораны, — электронная структура соединений этих классов (см. главу V).

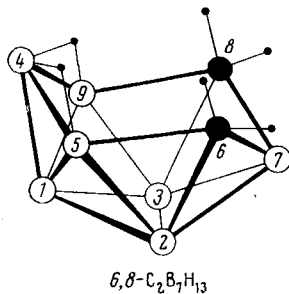


Рис. 40

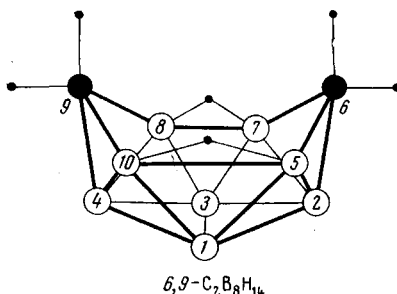


Рис. 41

$C_2B_7H_{13}$ — Дикарба-нидо-нонаборан (13). Возможно 19 изомеров $C_2B_7H_{13}$. Единственный полученный изомер 6,8- $C_2B_7H_{13}$, как уже отмечалось, образуется в результате окисления в водном растворе $C_2B_8H_{11}$ ^{35, 32} или окисления хромовой кислотой 7,9- $C_2B_9H_{12}$ ¹⁷⁷. Строение $C_2B_7H_{13}$ (рис. 40) установлено на основании данных ЯМР¹¹В, ПМР и ИК-спектроскопии, а также изучения химических свойств этого карборана^{35, 32}. Данные рентгеноструктурного анализа $C_2CMe_2-C_2B_7H_{11}$ приведены в работе¹⁸⁸. Реакция термического разложения, как уже отмечалось, приводит к смеси клозо-карборанов $C_2B_6H_8$, $C_2B_7H_9$ и $C_2B_8H_{10}$ ^{32, 35}. Взаимодействие с сильными основаниями приводит к отрыву двух «аксиальных» протонов от атомов углерода с образованием $C_2B_7H_{11}^{2-}$, при обработке которого D^+ получается $C_2B_7H_{11}D_2$ ³². Взаимодействие $C_2B_7H_{11}^{2-}$ с $CoCl_2$ приводит в зависимости от условий реакции к π -комплексам, содержащим два карборановых лиганда $C_2B_7H_9^{2-}$ с атомами углерода в 1,6- или 6,9-положениях. Термической изомеризацией получен 1,10-изомер¹⁸⁹. Реакция $C_2B_7H_{11}^{2-}$ с $Mn(CO)_5Br$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Mn(CO)_2Cl$ в ТГФ приводит к 1,4,6-(CO)₃MnC₂B₆H₈⁻¹⁹⁰.

$C_2B_8H_{14}$ — 6,9-Дикарба-нидо-декаборан (14). Как уже отмечалось, этот карборан образуется при действии EtO^- на 5,6- $C_2B_8H_{12}$. Строение карборана предложено на основании данных ЯМР¹¹В, ПМР, ИК-спектроскопии (рис. 41)³⁶.

V. ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Накопленные экспериментальные данные о свойствах клозо-, нидо- и арахо-карборанов могут быть обобщены и позволяют выявить взаимосвязь между структурой и изменениями физико-химических и химических свойств в свете особенностей трехцентровых химических связей в рассматриваемых соединениях. В таблице приведены некоторые физико-химические параметры карборанов, такие, как межатомные расстояния l , частоты валентных колебаний С—Н-связи (ν_{C-H}), величины химических сдвигов (τ) протонов С—Н-связи, указаны также координационные числа (к. ч.) атомов углерода и бора. При сопоставлении значений межатомных расстояний в карборанах и других подобных структурах обращает на себя внимание факт увеличения расстояний между атомами каркаса молекулы по сравнению с длинами связей в классических органических и борорганических соединениях. Так, например, расстояние С—С в 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ составляет 1,65 Å¹²⁹, что значительно больше l_{C-C} σ -связи в различного типа органических соединениях ($l_{C-C} \leq 1,55$ Å¹⁹⁴). Расстояние В—С в этом же карборане составляет величину порядка 1,71 Å¹²⁹, а в 1,7-изомере — 1,73 Å, в то время, как в триметилборе длина С—В-связи равна 1,578 Å¹⁹⁵. Увеличение межатомных расстояний С—С и В—С в карборанах, безусловно, отражает специфический характер химической связи в этих соединениях. Очевидно, что увеличение межатомных расстояний С—С и В—С связано с недостатком электронов и спецификой трехцентровой связи. В отличие от связей каркаса, где и двухцентровые связи в общем случае могут не совпадать по направлению с прямой, соединяющей два атома, внешние связи С—Н и В—Н, а также связи с заместителями являются обычными σ -связями. Вследствие этого характеристики этих связей в сопоставлении с закономерностями, известными в органической и элементоорганической химии, могут дать полезную информацию о состоянии атомов, составляющих каркас молекулы. Известно, что в органических соединениях длины С—Н- и С—Ме-связей зависят от гибридного состояния атомов углерода и имеют значения — 1,09, 1,54 (sp^3); 1,07, 1,49—

—1,53 (sp^2); 1,06, 1,46 Å (sp) соответственно. Длины связей С—Н и С—Ме в *клозо*-карборанах составляют величину порядка 1,1 и 1,53 Å, в *нидо*-карборанах—1,07 и 1,51 Å, соответственно. Сравнение этих данных (см. таблицу) свидетельствует о преимущественной sp^3 -гибридизации атомов углерода в большинстве *клозо*-карборанов* и sp^2 в *нидо*-карборанах. Определенное уменьшение длины связи С—Ме и особенно С—Нal в ряде случаев связано, по-видимому, со значительным электроноакцепторным характером карбонильных групп. Например, длина связи С—I в 1,12-I₂-1,12-C₂B₁₀H₁₁ составляет 2,082 Å¹⁹⁶, а в MeI 2,132 Å¹⁹⁴, в то же время в CF₃I эта величина равна 2,101 Å¹⁹⁷.

О состоянии атомов бора в многограннике, принимая во внимание σ -характер связи с заместителем, можно было бы судить также по свойствам заместителя, связанного с ним (H, Hal, Alk и т. д.); однако отсутствие достаточных экспериментальных данных пока не позволяет провести такое сопоставление. Расчеты по методу МО свидетельствуют об sp^3 - или sp^2 -гибридизации^{4, 24}, а в теории трехцентровых орбиталей предполагается sp^3 -гибридное состояние атомов бора⁴. Несмотря на недостаток экспериментальных данных, некоторые выводы об особенностях состояния атома бора можно сделать из формального сопоставления координационного числа с возможным распределением электронной плотности по атомам многогранника. Так, нетрудно заметить тенденцию к увеличению расстояния между атомами многогранника с ростом к. ч. Интересный подход к этому вопросу предложил Вейд на примере борановых анионов B_nH_n²⁻. Исходя из того, что связь в *клозо*-структурах осуществляется $n+1$ парой электронов¹⁹⁸, автор определил формальное число электронов, приходящихся на каждое ребро рассматриваемого многогранника, т. е. «порядок связи» между атомами, в зависимости от n и числа соседних атомов (x_1 и x_2)^{**}:

$$\text{«порядок связи»} = \frac{(n+1)(x_1+x_2)}{nx_1x_2},$$

и уменьшение межатомного расстояния с уменьшением к. ч. связан с увеличением «порядка связи». Поскольку наблюдаемое изменение межатомного расстояния больше ожидаемого, Вейд приходит к выводу, что в данной молекуле электронный заряд распределен неравномерно и на атомах с меньшим к. ч. он больше, чем на атомах с большим к. ч.¹⁹⁹.

Очевидно, что отсутствие прямой зависимости между величинами межатомного расстояния и к. ч. можно объяснить, если рассмотреть распределение $n+1$ пары электронов не по атомам многогранника, а по локализованным связывающим орбиталям. Каждый атом предоставляет для образования связей в ядре три атомные орбитали, т. е. участвует в построении трех связывающих орбиталей, и число электронов, связывающих центральный атом с его x соседями, равно шести. Таким образом, с увеличением к. ч. будет уменьшаться формальное число электронов, приходящихся на данный атом. Бóльшая термодинамическая устойчивость изомера данного карборана, в котором атомы углерода имеют меньшее к. ч.^{***}, может быть связана с тем, что в этих изомерах избыточный положительный заряд на атомах углерода (см. главу II) ком-

* В ряде случаев, например в молекуле 1,6-C₂B₈H₁₀, атомы углерода находятся, по-видимому, в sp^2 -гибридном состоянии.

** x -к. ч.—1, т. е. внешняя σ -связь не учитывается.

*** Во всех известных незамещенных карборанах атомы углерода занимают положение с минимальным координационным числом. Если известно несколько изомеров данного карборана, то изомеры, в которых атомы углерода имеют большее к. ч., изомеризуются в изомеры с меньшим к. ч.³, например: 1,6-C₂B₈H₁₀ → 1,10-C₂B₈H₁₀³².

2,3-C ₂ B ₉ H ₁₁	5 6;7	—	—	—	—	4,2	3060	+0,12 -0,01	32 ^{6B} , 108 ^a , 114 ^r 115 ^r
2,3-Me ₂ -C ₂ B ₉ H ₉	5 6;7	1,52	—	(5)1,60—1,70(6) (5)1,67(7)	(6)~1,80(6) 6) 2,05(7)	—	2885	—	
1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	6 6	1,15	1,65	(6)~1,711(6)	(6) 1,793(6)	6,5	3080	+0,295 +0,004	129 ^a , 192 ^b , 114 ^r
1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	6 6	1,15	—	(6)~1,726(6)	(6) 1,805 (6)	7,15	3071	+0,213 -0,036	129 ^a , 192 ^b ,
1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	6 6	1,15	—	(6) 1,710 (6)	(6) 1,772—1,792 (6)	7,32	3067	—	129 ^a , 192 ^b
Нидо- 2-CB ₈ H ₉	4 5; 6	—	—	(4) 1,530 (5) (4) 1,713 (6)	(5) 1,759—1,782 (6) (6) 1,781—1,830 (6)	4,62	—	—	137 ^a , 138 ^b , 139 ^b
2,3-C ₂ B ₄ H ₈	4 5;6	1,04	1,418	(4) 1,509 (5) (4) 1,748 (6)	—	—	3040,3032 (3044,3032)	—	34 ^b , 77 ^b , 144 ^b , 142 ^a 143 ^a
2,3-Me ₂ -C ₂ B ₄ H ₈	4 5;6	1,506	1,432	(4) 1,520 (5) (4) 1,762 (6)	(5) 1,768 (6) (6) 1,705 (6)	7,97	2980,2954, 2922 (2960,2927, 2869)	—	34 ^b
2,3,4,5-C ₄ B ₂ H ₈	4 4;6	—	C(2)—C(3)1,436 C(3)—C(4)1,424	(4) 1,541 (4) (4) 1,703 (4)	(4) 1,886 (2)	4,24 5,38	2950	—	63 ^{6B} , 159 ^{6B} , 160 ^{6B} 161 ^a
3,6-C ₂ B ₈ H ₁₀	4 4;6	—	—	(5) 1,617 (5) (5) 1,697 (6)	(5) 1,704 (6) (6) 1,721 (6)	—	2975,2965 2878,2865	—	61 ^{AB}
4,5-C ₂ B ₇ H ₁₁	4;5 5;6	—	—	—	—	7,19;8,05	3048,2982	—	162 ^{6B} , 163 ^a

Карборан	к. ч. C B	(к. ч. C)** r_{C-R} , Å (R = H, Me)	r_{C-C} , Å	(к. ч. C) r_{C-B} Å (к. ч. B)**	(к. ч. B) r_{B-B} Å (к. ч. B)**	Спектр ПМР *** τ_{C-H} мд.	ИК-(КР)-спектр ν_{C-H} , см ⁻¹	σ_I^0 ; σ_R^0	Ссылки на литературу ****
6,7-Me ₂ -C ₂ B ₇ H ₉	5 5;6	1,47—1,53	1,55	(5) 1,60—1,75 (5) (5) 1,60—1,65 (6)	(5) ~1,80 (6) (6) 1,69—1,81 (6)	7,68; 8,72	2965, 2935	—	162 ^{бв} , 163 ^а
9,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₃	4;5 5;6	—	—	—	—	7,48; 6,79 (дубл.) 7,19 (дубл.)	—	—	187 ^б , 128 ^а , 193 ^б
9,12-Me ₂ -C ₂ B ₁₀ H ₁₁ ⁻	4;5 5;6	(5) 1,520; (4) 1,518 C (12)— —H 0,957	—	(4) 1,642(6) (5) 1,625 (5) (5) 1,670 (6)	(5) 1,72—1,867(6) (6) 1,757—1,847 (6)	6,45(кварт.) 8,32 (сингл.) 8,67 (дубл.)	—	—	
Арахно- 6,8-C ₂ B ₇ H ₁₃	5 5;6	—	—	—	—	9,9; 10,77	3055, 2910	—	32 ^{бв}
6,8-Me ₂ -C ₂ B ₇ H ₁₁	5 5;6	C—H 0,98 C—Me 1,527	—	(5) 1,700 (5) (5) 1,671—1,714 (6)	(5) 1,732 (6) (6) 1,710—1,826 (6)	8,7; 10,73	2925	—	188 ^а

* Приведены координационные числа (к. ч.) атомов углерода (верхние цифры) и атомов бора (нижние цифры).

** В скобках указаны к. ч. атомов каркаса, расстояния между которыми приводятся.

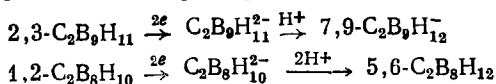
*** $\tau = 10-\delta$; для 1,6-C₂B₃H₅ в скобках указаны к. ч. соответствующих атомов углерода.

**** а — данные по межатомным расстояниям; б — данные по спектрам ПМР; в — данные по ИК- и Раман-спектрам; г — данные по реакционным константам.

пенсирован в большей степени по сравнению с изомерами, в которых атомы углерода имеют большее к. ч.

С увеличением числа атомов n , образующих многогранник (вследствие уменьшения величины $n+1/n$ — среднего числа пар электронов на каждом атоме полиэдрической молекулы), увеличивается избыточный положительный заряд на атомах многогранника, в том числе и на атомах углерода с одинаковым к. ч., что проявляется в свойствах C—H-связей (см. таблицу).

Изучая связь между отдельными классами карборанов, гидридов бора и родственных структур, Вейд отметил закономерность, которая выражается в том, что n -атомные молекулы с *клозо*-структурой имеют $n+1$, с *нидо*-— $n+2$ и с *арахно*-— $n+3$ электронные пары, связывающие каркас молекулы. Присоединение пары электронов к *клозо*-структуре $B_nH_n^{2-}$ приводит к *нидо*-структуре $B_nH_n^{4-}$, причем происходит перестройка скелета с образованием фрагмента следующего многогранника с одной недостающей вершиной¹⁹⁸. Молекулы *клозо*-карборанов, присоединив два электрона, превращаются в электронные аналоги *нидо*-карборанов, что соответствует *нидо*-структуре производных дианионов карборанов, а присоединив четыре электрона, переходят в аналоги *арахно*-карборанов. Присоединение по одному протону на каждую единицу отрицательного заряда дает структурные аналоги *нидо*- и *арахно*-карборанов²⁰⁰. Например:



VI. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КАРБОРАНОВ

Природа химической связи в карборанах и гидридах бора проявляется не только в особенностях их строения, но, естественно, и в характере протекания химических реакций, таких, как восстановление, окисление, взаимодействие с нуклеофильными и электрофильными агентами. Эти реакции мы попытаемся рассмотреть как реакции с участием локализованных трех- и двухцентровых связей.

1. Восстановление карборанов

Одной из самых общих и интересных реакций карборанов, главным образом *клозо*-карборанов, является способность присоединять электроны при действии щелочных металлов. Присоединение электронов к *клозо*-структуре с n атомами в многограннике сопровождается перестройкой карборановой молекулы, образующиеся при этом анионы выделяются в виде их комплексов с переходными металлами либо продуктов протонирования, причем атом металла становится в недостающую вершину многогранника с $n+1$ атомами.

В свете представлений о трехцентровых связях присоединение двух электронов формально можно представить следующим образом. Электроны, возможно последовательно, присоединяются по трехцентральной связи с образованием двухцентральной связи и атомной орбитали с парой электронов. При этом на промежуточных стадиях процесса перехода электронов возможно их размещение на несвязывающей, если таковая имеется, или ближайшей разрыхляющей орбитали (рис. 42). Далее, вероятно, происходит перестройка системы связывающих орбиталей с образованием двух двухцентровых орбиталей из атомной орбитали, заселенной парой электронов, и второй трехцентральной орбитали.

Таким образом, формально две трехцентровые орбитали перестраиваются в три двухцентровые, а пара электронов располагается на возникшей дополнительной связывающей орбитали. Образующиеся связывающие двухцентровые орбитали, по-видимому, в большей или меньшей степени делокализованы, т. е. возможно образование (трех) связывающих пятицентровых орбиталей, которые конструируются из атомных орбиталей атомов открытой грани (рис. 42). Последняя структура на этом рисунке отражает не реальное направление атомных орбиталей, а возможность образования связывающих орбиталей, общих для атомов

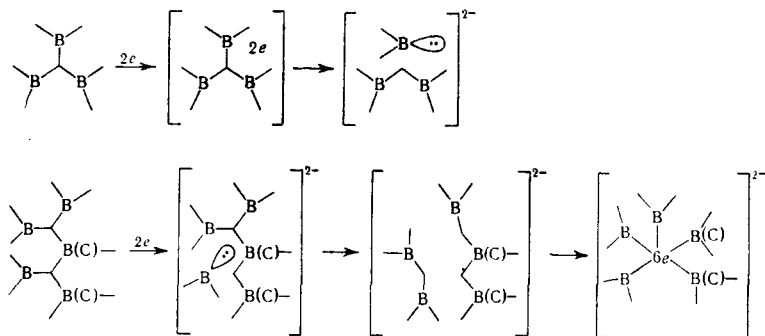


Рис. 42

открытой грани (по аналогии с представлениями Хоторна о характере связи в комплексах переходных металлов с карборановыми лигандами $C_2B_5H_{11}^{2-}$ и в самих дикарболлид-ионах¹⁷⁹).

На схеме (рис. 42) приводится предполагаемый механизм присоединения электронов к *клозо*-карборановой молекуле (приводится фрагмент возможной валентной структуры). Два из пяти атомов — атомы углерода. Из схемы видно, что присоединение электронов сопровождается раскрытием структуры с образованием пятиугольной грани. Возможность раскрытия карборанового ядра с образованием шестиугольной грани иллюстрируется схемой на рис. 43²⁰¹. Как и в схеме рис. 42,

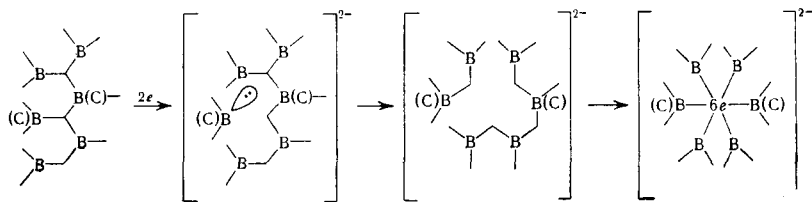


Рис. 43

два из шести атомов — атомы углерода. Следует отметить, что присоединение электронов к карборановой молекуле должно затрагивать прежде всего ближайшее окружение атомов углерода — место с наименьшей электронной плотностью, а в образовавшихся анионах атомы углерода должны располагаться в открытой грани — месте с наибольшей электронной плотностью. В соответствии с этим электрофильные реакции, например протонирование и взаимодействие с солями переходных металлов (образование металлокарборанов), идут по открытой грани, содержащей по крайней мере один атом углерода.

Важную роль в определении места присоединения электронов могут играть заместители в карборановом ядре. В зависимости от природы заместителя и его места в многограннике атака электронов может происходить по трехцентровым связям, иным, чем в случае незамещенных карборанов. Кроме того, поляризация самой трехцентральной связи под действием заместителя может приводить к раскрытию трехцентральной связи, а значит, и полиэдрической молекулы в различных направлениях, т. е. к образованию атомной орбитали с парой электронов на различных атомах многогранника. Все это будет приводить к различным наборам динамических структур²⁰¹.

Присоединение электронов должно сопровождаться значительным увеличением энергии связывающих орбиталей карборанового ядра и соответственно понижением энергии разрыхляющих орбиталей. Это должно приводить к облегчению соответствующих перегруппировок скелета молекулы. Процессы перестройки могут приводить либо к наложению физико-химических характеристик отдельных изомеров, либо, если они протекают достаточно быстро, к усреднению спектральных физико-химических параметров дианионов в растворах²⁰¹.

Высокая реакционная способность дианионов проявляется также и в легкости протекания различных химических реакций, таких как диспропорционирование, взаимодействие с различными электрофильными агентами, с растворителем и др. Так, при присоединении электронов к $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ с последующей обработкой CoCl_2 и NaC_5H_5 и далее окислением воздухом, образуется смесь соединений, восемь из которых были выделены⁸³. При обработке дианионов солями переходных металлов образующиеся комплексы могут иметь различную структуру⁸⁸, что связано, по-видимому, с различным электронным строением атомов переходных металлов, например, Co^{III} и Fe^{III} и, вследствие этого, стабилизацией разных динамических структур дианионов. При образовании комплексов с переходными металлами в большей или меньшей степени происходит фиксация и локализация данной электронной системы дианиона, и удается выделить комплексы, имеющие определенную структуру.

При протонировании дианионов также происходит фиксация их структуры. Однако она не всегда идентична структуре соответствующих карборановых лигандов в комплексах с переходными металлами. При взаимодействии связывающих орбиталей открытой грани с протоном происходит локализация электронных пар. Возможны два варианта такой локализации. Первый — в результате протонирования дианиона образуется система из двух двухцентровых орбиталей и трехцентральной ВНВ-связи. (Образование связи B—N—C и тем более C—N—C в конечной структуре маловероятно из-за избыточного положительного заряда на атомах углерода в сравнении с атомами бора открытой грани). При этом фиксируется исходная пяти-или шестиугольная грань дианиона. Второй — система связывающих орбиталей открытой грани нарушается за счет локализации электронов на одном из этих атомов с образованием C—N или B—N σ -связей. По понятным причинам образование C—N σ -связи предпочтительней (локализация пары электронов на этом атоме). Атом углерода, таким образом, имеет в данном случае две σ -связи с двумя заместителями. Оставшиеся четыре электрона размещаются на двух двухцентровых орбиталях. При этом в случае шестиугольной грани можно ожидать ее сужения, поскольку четыре электрона на двух двухцентровых орбиталях не могут связывать систему из шести атомов (рис. 44). Примером может служить протонирование $\text{R}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, приводящее к моноаниону $\text{R}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$, один из изо-

меров которого имеет структуру (см. рис. 39), где один из атомов углерода связан σ -связями с R и H и расположен над плоскостью открытой пятиугольной грани^{127, 128}.

Схема (рис. 44, Ia) реализуется при протонировании, например, дикарболлид-ионов $C_2B_8H_{11}^{2-}$ (на рисунке приведены фрагменты возможных валентных структур). Протонирование дианиона с образованием аниона со структурой Ib пока не известно. Схема II может описывать протонирование $C_2B_8H_{10}^{2-}$ из 1,2- $C_2B_8H_{10}$ (IIa) и $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ из 1,2- $C_2B_{10}H_{10}R_2$ (IIб). Фрагмент IIб приведен из работы¹²⁷.

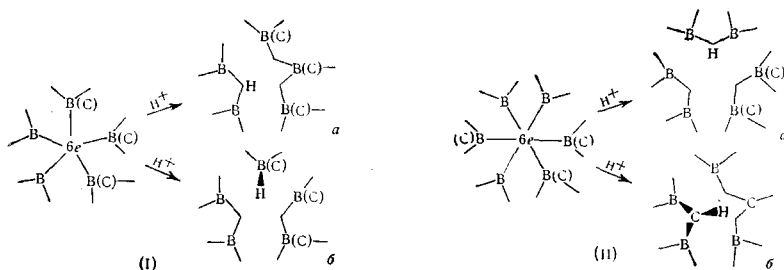


Рис. 44

Аналогично образованию дианионов (рис. 42, 43) можно ожидать присоединение не только двух, но и четырех и более электронов к молекулам карборанов с соответствующими перестройками структуры. При этом, если исходить из карборана с n атомами в многограннике, в случае тетраанионов должна образовываться молекула, изоэлектронная арахно-карборанам, со структурой, представляющей фрагмент многогранника, имеющего на две вершины больше, чем исходный клозокарборан, т. е. $n+2$, а в гексаанионах — на три вершины, т. е. $n+3$, и так далее. Действительно, получены комплексы с CO^{III} , в котором карборановые лиганды можно рассматривать как тетраанионы и гексаанионы — $C_2B_6H_8^{4-}$, $C_2B_8H_{10}^{4-}$, $C_2B_7H_9^{6-}$ и др.^{83, 89, 202}.

2. Окисление карборанов

Молекулы с замкнутой структурой изоэлектронной серии $B_nH_n^{2-}$, $CB_{n-1}H_n^-$, $C_2B_{n-2}H_n$ могут не только присоединять, но теоретически и отдавать два электрона. Действительно, система связывающих орбиталей каркаса этих молекул включает три двухцентровые и $n-2$ трехцентровые связи, что следует из решения системы уравнений*.

$$2x + 2y = 2n + 2 \text{ (баланс электронов),}$$

$$3n = 2x + 3y \text{ (баланс орбиталей),}$$

$$x = 3, y = n - 2,$$

где n — число атомов в многограннике, x — число двухцентровых орбиталей, y — число трехцентровых. Три двухцентровые при удалении двух электронов могут перестроиться в две трехцентровые с сохранением в целом структуры или, если возможно, с увеличением симметрии молекулы. Таким образом, в принципе оказывается возможным получение, например, соединения $C_2B_nH_{n+2}^{2+}$ или соответствующих производных $C_2B_nH_{n+1}^+$ и $C_2B_nH_n^0$ — продуктов депротонирования. Изоэлектронные

* Эта система — частный вид системы уравнений Липскомба, предложенной для описания гидридов бора и других соединений в терминах топологической теории⁴.

аналоги таких систем известны в ряду гидридов бора, например B_4Cl_4 (тетраэдр)^{203–205}, B_8Cl_8 (додекаэдр)^{206–209} и B_9Cl_9H ²¹⁰. Два последних соединения изоэлектронны $C_2B_6H_8^{2+}$ и $C_2B_7H_9^{2+}$ соответственно.

Окисление дианионов до нейтральных *клозо*-карборанов формально можно рассматривать как процесс, обратный присоединению электронов (см. рис. 42, 43) и приводящий к замыканию открытой структуры дианиона. Окислитель взаимодействует со связывающей двухэлектронной пяти- или шестицентровой орбиталью, но в отличие от обычных электрофильных агентов не фиксирует возможные структуры дианиона, образуя связь с карборановым лигандом, а замыкает *нидо*-структуру в *клозо*- в результате переноса электронов с дианиона²¹¹. Образование тех или иных изомеров *клозо*-карборанов может определяться как существованием динамических структур, так, и, главным образом, направлением закрытия пяти- и шестиугольной грани дианионов, т. е. энергией переходного состояния, структура которого, по-видимому, близка к структуре переходного комплекса дианиона с окислителем.

3. Реакции карборанов с нуклеофильными агентами

Механизм взаимодействия карборанов с молекулой нуклеофильного агента на первой стадии напоминает взаимодействие с парой электронов. При этом нуклеофильный агент взаимодействует с трехцентровой орбиталью и образуется двухцентровая орбиталь и σ -связь бор — нуклеофильный агент (рис. 45). В результате по месту атаки нуклеофиль-

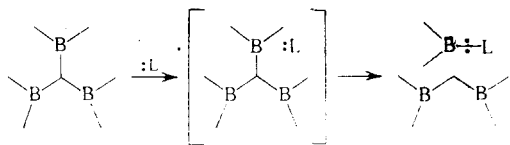


Рис. 45

ным агентом, как и в случае присоединения электронов, происходит раскрытие *клозо*-структуры и образование открытой грани. В зависимости от природы карборана и атакующей нуклеофильной частицы может сохраняться связь $\begin{array}{c} \diagup \\ B \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} H \\ L \end{array}$ с оставшейся частью карборановой молекулы, либо происходит элиминирование этого атома бора при присоединении второй молекулы нуклеофильного агента. Например, реакция $1,6-C_2B_4H_6$ с Me_3N приводит к раскрытию *клозо*-карборановой молекулы⁷³. Последовательность электронных и структурных перестроек молекулы в этой реакции может быть представлена схемой, изображенной на рис. 46. Пара электронов азота взаимодействует с трехцентровой орбиталью C(1)—B(2)—B(3) с образованием σ -связи $Me_3N-B(2)$. Далее орбитали связей B(2)—H, B(2)—B(5) и B(4)—B(5)—B(6) пере-

страиваются таким образом, что молекула еще больше раскрывается и образуется пентагональная пирамида, при этом атом водорода, соединенный σ -связью с атомом B(2), переходит в мостиковое положение. Другим примером может служить реакция $C_2B_6H_{11}$ с основаниями Льюиса. Нуклеофильный агент L взаимодействует с трехцентровой орбиталью, например, между атомами B(1)C(3)B(6), в результате чего происходит образование σ -связи B(6)—L и раскрытие структуры. Атом водорода, связанный с B(6) в исходном карборане, переходит в мостиковое положение в продукте (рис. 47). Согласно этой схеме, возмож-

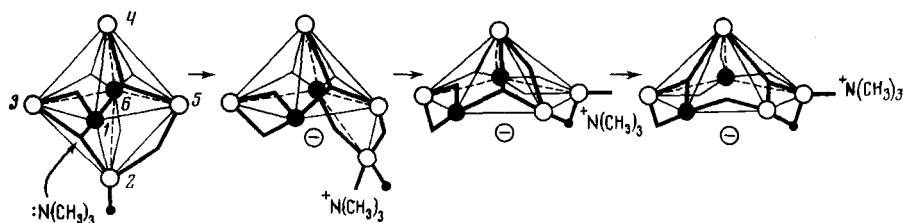


Рис. 46

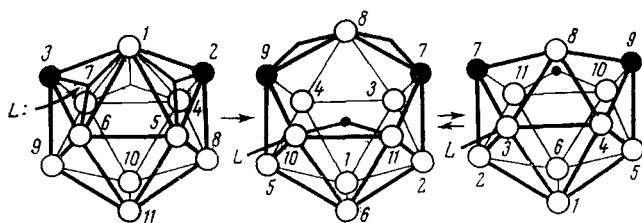


Рис. 47

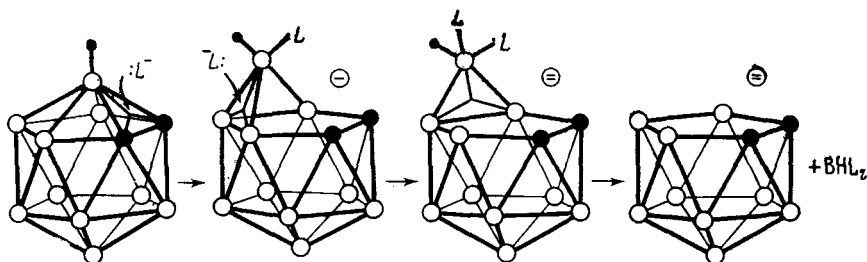


Рис. 48

ность образования 3-изомера для некоторых L в результате раскрытия $C_2B_9H_{11}$ в сторону атакующей частицы L ¹¹² представляется маловероятной. По-видимому, вначале образуется изомер 10- L -7,9- $C_2B_9H_{11}$, и в результате миграции атома $B(8)$ образуется изомер 3- L -7,9- $C_2B_9H_{11}$.

Реакция щелочного расщепления 1,2-(1,7)- $C_2B_{10}H_{12}$ ¹¹⁹ иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 48. Аналогичен механизм расщепления $R_2C_2B_{10}H_{10}$ и другими нуклеофилами, такими, как $BuLi$, $RMgX$, пиперидин и др.²¹²⁻²¹⁴. Промежуточно образующийся $C_2B_{10}H_{12}R^-$ является изoeлектронным аналогом дикарбадодекаборат-моноаниона $C_2B_{10}H_{13}^-$, образующегося при протонировании дианиона $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$. Подобной схемой может быть изображен механизм образования $C_2B_7H_{13}$ при щелочном расщеплении 1,6- $C_2B_8H_{10}$ ¹⁰⁰. В данном случае помимо присоединения OH и элиминирования атома бора имеется стадия восстановления, т. е. перенос двух электронов на молекулу с образованием *арахно*-карборана.

Общие закономерности взаимодействия нуклеофилов с трехцентровой связью, по-видимому, проявляются не только для *клозо*-карборанов, но и для *нудо*-карборанов, имеющих открытую трехцентровую связь $B-N-B$. Естественно, возможно протекание реакции и по замкнутым $B-B-B$ связям ядра. Реакции по $B-N-B$ связям, как и в случае реакции по трехцентровой BVB связи, должны начинаться с подачи электронов на энергетически самую низкую незаполненную орбиталь

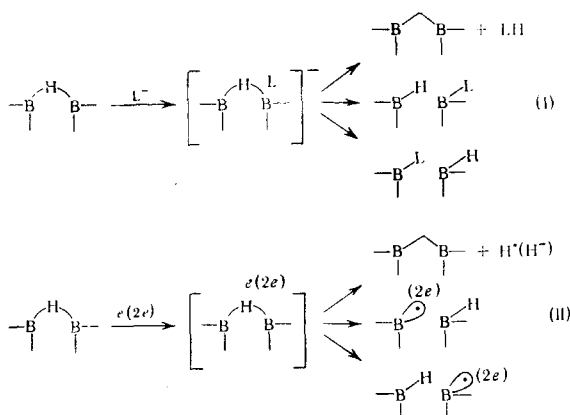


Рис. 49

$B-H-B$ с дальнейшей перестройкой образующейся системы по схемам I и II (рис. 49). Подобным образом протекают такие реакции, как присоединение электронов к диборану с образованием $B_2H_8^{2-}$ ²¹⁵, отщепление мостикового водорода от *нидо*-карборанов и гидридов бора под действием оснований или щелочных металлов. В карборанах с открытыми трехцентровыми $B-C-B$ -связями (например, в 1,2- $C_2B_4H_8$ ⁵⁰) реакции могут быть описаны подобными схемами. В этом случае, очевидно так же, как и в реакциях по замкнутой трехцентральной связи, взаимодействие с нуклеофильными агентами (или присоединение электронов) должно сопровождаться раскрытием карборановой молекулы, причем лиганд, по-видимому, должен образовывать связь с атомом бора. Далее при взаимодействии со второй молекулой лиганда может происходить элиминирование атома бора.

4. Реакции карборанов с электрофильными агентами

При рассмотрении реакций карборанов с электрофильными агентами логично рассматривать их как реакции по двухцентровым связям. Действительно, в карборанах отсутствуют атомы, имеющие свободные электроны, т. е. не участвующие в образовании связи, и свободная орбиталь электрофильного агента E (имеющаяся или образующаяся в ходе реакции) взаимодействует со связывающей двухцентральной орбиталью (в переходном состоянии, возможно, с разрыхляющей, как это предполагается, например, в²¹⁶); при этом образуется трехцентровая орбиталь. Возможные варианты образующейся трехцентральной связи представлены на рис. 50 (I) *.

Характер образующегося промежуточного комплекса карборана с электрофильным агентом и тип образующейся трехцентральной связи зависят от распределения электронной плотности по связям, поляризуемости связей, особенностей E , т. е. в конечном итоге от энергии орбиталей реагентов и переходного состояния. При образовании трехцентральной связи реакция может протекать по нескольким направлениям.

* Используются общепринятые обозначения трехцентровых связей. Для связей открытого типа, в некоторых случаях такое изображение может не соответствовать геометрической структуре, т. е. в переходном состоянии связь ВНЕ может оказаться линейной.

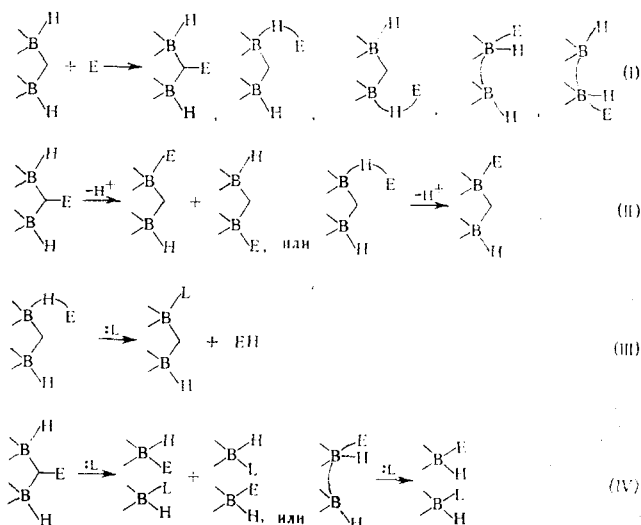


Рис. 50

1. Уход протона (H^+) и образование продуктов замещения; например, рис. 50 (II). Из этой схемы следует возможность образования изомерных продуктов замещения. Действительно, в зависимости от условий реакции и природы катализатора соотношение изомеров при галогенировании карборана (12) меняется²¹⁷. В ряде случаев электрофильное замещение приводит к единственному продукту, например: алкилирование и галогенирование $4,5-C_2B_7H_9$ дает $6-E-4,5-C_2B_7H_9$, ($E=Me, Et, Br$)⁹². В ряду гидридов бора протонирование $B_{10}H_{10}^{2-}$ приводит к образованию $B_{10}H_{12}$, содержащего трехцентровые связи $B-H-B$ у вершинных атомов бора, по которым в кислой среде протекает изотопный обмен атомов водорода на дейтерий³⁸. Для $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ дейтерийообмен в кислой среде приводит к замещению атомов водорода у всех атомов бора²¹⁸.

2. Трехцентровая связь BNE разрывается, возможно, под действием нуклеофильного агента (см. взаимодействие трехцентровых связей с нуклеофильными агентами) с образованием связи $E-H$ и свободной орбитали на атоме B , которая быстро взаимодействует с каким-либо донором электронов (при нуклеофильном содействии одновременно с образованием связи $E-H$); например, рис. 50 (III). По подобному механизму формально протекает, по-видимому, окислительное гидроксילирование карборанов^{110, 121}.

3. Раскрывается трехцентровая связь BVE . Эта стадия может также инициироваться нуклеофильным агентом (рис. 50 (IV)). При этом, естественно, происходит раскрытие *клозо*-структуры с образованием связи $B-E$ и $B-L$. В ряду гидридов бора таким образом протекает реакция раскрытия структуры $B_{10}H_{10}^{2-}$ при взаимодействии с Et_2S в кислой среде, и образуется $B_{10}H_{12}(SEt_2)_2$ ²¹⁹. Реакция $1,6-C_2B_8H_{10}$ с соляной кислотой не останавливается на какой-либо промежуточной стадии, а раскрытие сопровождается разрушением молекулы; образуется борная кислота¹⁰⁰. По-видимому, к данному типу реакции можно отнести разрушение карборанов в кислой среде на палладиевом катализаторе или реакцию окислительной деструкции карборанов, например: $2,3-C_2B_9H_{11}$ до $C_2B_7H_{13}$ ³² или $7,8-C_2B_9H_{12}^-$ до $5,6-C_2B_8H_{12}$ ⁹⁵.

* * *

В заключение надо отметить, что может существовать альтернатива предложенным механизмам реакции, т. е. в принципе возможно протекание нуклеофильных реакций, в том числе присоединение электронов по двухцентровым связям, а электрофильных — по трехцентровым, по следующим механизмам.

1. Взаимодействие с нуклеофилами, как уже отмечалось, начинается с размещения электронов на ближайшей (энергетически самой низкой незанятой) орбитали, у трехцентральной связи — это несвязывающая или слабаразрыхляющая орбиталь, у двухцентральной связи — разрыхляющая (рис. 51). Нетрудно видеть, что в общем случае реакция по трехцентро-

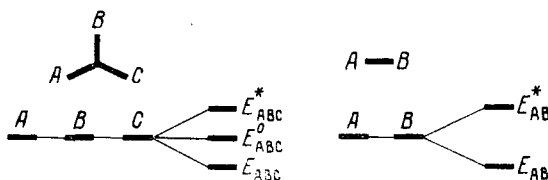


Рис. 51

вой связи является предпочтительной энергетически ($E_{ABC}^0 < E_{AB}^*$). В ряде случаев, однако, двухцентровая связь оказывается слабой, т. е. энергия связывающей орбитали повышена, а разрыхляющей — понижена. Например, в С-галоген-карборанах (12) присоединение электронов происходит по С—Hal-связи с образованием Hal⁻ и >C^- , и после гидролиза образуется незамещенный карборан²⁰¹. В случае В-галогензамещенных карборанов реакция уже протекает как по связи В—Hal, так и по трехцентровым связям ядра. Первый процесс приводит к незамещенным карборанам, второй — к дианиону галоген-карборана, после окисления которого образуется смесь возможных изомеров галоген-карборана²⁰¹.

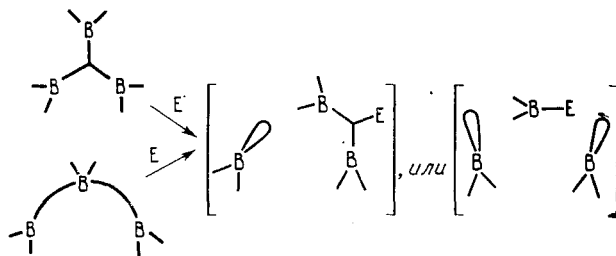


Рис. 52

2. Реакции электрофильных агентов по трехцентровым связям в принципе можно изобразить схемой, представленной на рис. 52^{220, 221}: происходит раскрытие карборановой структуры с образованием на одном из атомов свободной орбитали и затем быстрое взаимодействие последнего с нуклеофильным агентом с образованием связи В—Е. Такой механизм представляется нам маловероятным, хотя им можно было бы объяснить некоторые реакции, например деструкцию карборанового ядра.

Вышеизложенное в сопоставлении с данными из других областей химии позволяет предположить общий характер взаимодействия электрофильных агентов с двухцентровыми и, в частности, σ -связями с образованием трехцентрковой связи. Так, по-видимому, протекают электрофильные реакции в случае соединений, содержащих «электронодефицитный» атом (В, Ве, Al, Ga и т. п.), карбенов и других подобных соединений или в случае соединений типа оиевых, в том числе и карбоний-ионов. В органической химии, например, Ола и сотр. успешно развивают представление о промежуточном образовании трехцентрковых связей $C-E-C$ и $C-E-N$ (где $E=R^+$, NO_2^+ , H^+ и др.)²²²⁻²²⁸.

Представления о промежуточном образовании трехцентрковых связей могут быть с успехом использованы при описании некоторых промежуточных стадий реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях. Подобные связи, несомненно, образуются в процессе многочисленных перегруппировок с участием карбоний-иона или атома со свободной атомной орбиталью (секстетные перегруппировки) (рис. 53). Таким образом, трехцентрковые связи, столь характерные для сое-

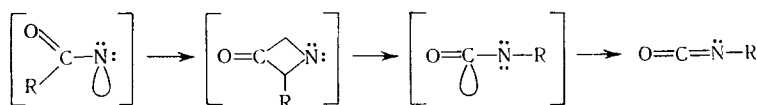
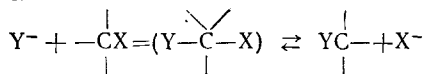


Рис. 53

динений с «дефицитом» электронов (элементы III группы), являются характерными и для соединений элементов IV—VII групп. В первую очередь это относится к промежуточным продуктам и переходным состояниям таких реакций, когда у элемента возможно образование свободной орбитали. Отметим, что трехцентрковые связи с успехом применяются при описании ряда соединений инертных газов. Например, в линейной молекуле XeF_2 атомы связаны трехцентрковой связью открытого типа: Xe —центральный атом — представляет $5p$ -орбиталь с парой электронов и два атома F — по одной $2p$ -орбитали с одним электроном. Четыре электрона размещаются на связывающей и несвязывающей орбиталях. По-видимому, все синхронные реакции с участием трех (и более) центров протекают также через промежуточное состояние, характеризующееся образованием трехцентрковых (многоцентрковых) орбиталей. Например, в реакциях S_N2



в переходном состоянии можно ожидать образование трехцентрковой связи $Y-C-X$, причем два электрона размещены на связывающей и два — на несвязывающей трехцентрковой орбитали.

На наш взгляд, рассмотрение реакций карборанов, гидридов бора и родственных соединений с нуклеофильными и электрофильными агентами в свете представлений о трехцентрковых и двухцентрковых связях позволяет предсказывать возможные направления реакций и лучше понять их механизм.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **10**, 210 (1971).
2. Р. Граймс, Карбораны, «Мир», М., 1974.
3. R. E. Williams, *Progress in Boron Chemistry*, v. 2, Pergamon Press, Oxford, 1970.
4. W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, N. Y., Amsterdam, 1963.
5. D. S. Matteson, *Organometal. Chem. Revs*, **B6**, 323 (1970).
6. D. S. Matteson, *Organometal. Chem. Revs*, **B8**, 1 (1971).
7. D. S. Matteson, *J. Organometal. Chem.*, **41**, 13, (1972).
8. D. S. Matteson, Там же, **58**, 1 (1973).
9. J. Bobinski, *J. Chem. Educ.*, **41**, 500 (1964).
10. T. P. Onak, *Adv. Organometal. Chem.*, **3**, 263 (1965).
11. E. L. Muetterties, W. H. Knoth, *Chem. Eng. News*, **44**, 88 (1965).
12. K. Issleib, R. Lindner, A. Tzschach, *Ztschr. Chem.*, **1**, 1 (1966).
13. R. Köster, M. A. Grassberger, *Angew. Chem.*, **79**, 197 (1967).
14. K. Niedenzu, *Naturwiss.*, **56**, 305 (1969).
15. Б. М. Михайлов, Химия бороводородов, «Наука», М., 1967.
16. R. Schaeffer, *Progress in Boron Chemistry*, v. I, MacMillan, N. Y., 1964.
17. G. R. Eaton, W. N. Lipscomb, *NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*, W. A. Benjamin, N. Y., 1969.
18. J. F. Ditter, F. J. Gerhart, R. E. Williams, *Advan. Chem. Ser.*, **72**, 191 (1968).
19. M. F. Hawthorne, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 281 (1968).
20. L. J. Todd, *Adv. Organometal. Chem.*, **8**, 87 (1970).
21. M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.*, **29**, 547 (1972).
22. M. F. Hawthorne, *Science*, **178**, 472 (1972).
23. M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 475 (1973).
24. W. N. Lipscomb, Там же, **29**, 493 (1972).
25. H. Beall, S. H. Bush-Weller, *Chem. Revs*, **73**, 465 (1973).
26. I. Shapiro, C. D. Good, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3837 (1962).
27. I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams, C. D. Good, Там же, **85**, 3167 (1963).
28. D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **2**, 1128 (1963).
29. S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2295 (1964).
30. R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, Там же, **86**, 1642 (1964).
31. F. N. Tebbe, P. M. Garrett, D. C. Young, M. F. Hawthorne, Там же, **88**, 609 (1966).
32. F. N. Tebbe, P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, Там же, **90**, 869 (1968).
33. R. E. Williams, F. J. Gerhart, Там же, **87**, 3513 (1965).
34. T. P. Onak, R. E. Williams, H. G. Weiss, Там же, **84**, 2830 (1962).
35. F. N. Tebbe, P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, Там же, **88**, 607 (1966).
36. B. Stibr, J. Plesek, S. Hermanek, *Chem. and Ind.*, **1972**, 649.
37. R. M. Adams, *Pure Appl. Chem.*, **30**, 681 (1972).
38. E. L. Muetterties, J. H. Balthis, T. A. Chia, W. N. Knoth, H. C. Miller, *Inorg. Chem.*, **3**, 444 (1964).
39. M. L. Thompson, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6677 (1971).
40. R. R. Rietz, R. Schaeffer, Там же, **93**, 1263 (1971).
41. P. M. Garrett, G. S. Ditta, W. F. Hawthorne, Там же, **93**, 1265 (1971).
42. W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **10**, 598 (1971).
43. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2179 (1962).
44. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, Там же, **36**, 3489 (1962).
45. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, Там же, **37**, 520 (1962).
46. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, Там же, **37**, 2872 (1962).
47. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1748 (1972).
48. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, Там же, **94**, 8692 (1972).
49. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, Там же, **94**, 8699 (1972).
50. I. R. Epstein, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, Там же, **95**, 1760 (1973).
51. E. A. Laws, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, Там же, **94**, 4467 (1972).
52. I. R. Epstein, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **10**, 1921 (1971).
53. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3489 (1962).
54. R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1070 (1966).
55. R. N. Grimes, Там же, **88**, 1895 (1966).
56. J. F. Ditter, E. B. Klusmann, J. D. Oakes, R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **9**, 889 (1970).
57. J. F. Ditter, Там же, **7**, 1748 (1968).
58. J. F. Ditter, E. B. Klusmann, R. E. Williams, *Am. пат.* 3585241; *C. A.*, **75**, 49309v (1971).
59. E. A. McNeill, K. L. Gallaher, F. R. Scholer, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, **12**, 2108 (1973).
60. A. B. Burg, T. J. Reilly, Там же, **11**, 1962 (1972).
61. A. J. Gotcher, J. F. Ditter, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7514 (1973).

62. T. P. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, Там же, 87, 2505 (1965).
63. E. Groszek, J. B. Leach, G. T. F. Wong, C. Undermann, T. Onak, Inorg. Chem., 10, 2770 (1971).
64. S. R. Prince, R. Schaeffer, Chem. Commun., 1968, 451.
65. I. Schapiro, B. Keilin, R. E. Williams, C. D. Good, J. Am. Chem. Soc., 85, 3167 (1963).
66. J. R. Spielman, J. E. Scott, Там же, 87, 3512 (1965).
67. V. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov, A. F. Zhigach, V. T. Laptev, A. B. Petrunin, Chem. Commun., 1973, 276.
68. R. A. Beaudet, R. L. Poynter, J. Chem. Phys., 53, 1899 (1970).
69. G. L. McKown, R. A. Beaudet, Inorg. Chem., 10, 1350 (1971).
70. I. R. Epstein, T. F. Koetzle, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 92, 7019 (1970).
71. I. R. Epstein, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, Там же, 95, 1760 (1973).
72. T. P. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, Inorg. Chem., 3, 1686 (1964).
73. B. Lockmann, T. Onak, J. Am. Chem. Soc., 94, 7923 (1972).
74. R. R. Olsen, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 10, 1103 (1971).
75. T. J. Reilly, A. B. Burg, Там же, 12, 1450 (1973).
76. D. C. Beer, V. R. Müller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palemik, J. Am. Chem. Soc., 95, 3046 (1973).
77. T. P. Onak, F. J. Gerhard, R. E. Williams, Там же, 85, 3378 (1963).
78. R. A. Beaudet, R. L. Poynter, Там же, 86, 1258 (1964).
79. R. W. Jotham, D. J. Reynolds, J. Chem. Soc., A, 1971, 3181.
80. R. R. Olsen, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 92, 5072 (1970).
81. R. Warren, D. Paquin, T. Onak, G. Dunks, J. R. Spielman, Inorg. Chem., 9, 2285 (1970).
82. T. P. Onak, G. B. Dunks, R. A. Beaudet, R. L. Poynter, J. Am. Chem. Soc., 88, 4622 (1966).
83. V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, 95, 2830 (1973).
84. L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, Там же, 95, 6623 (1973).
85. R. M. Garrett, J. C. Smart, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 8, 1907 (1969).
86. J. F. Ditter, E. B. Klusmann, R. E. Williams, Ам. пат. 3660494; С. А., 77, 48617у (1972).
87. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 90, 7355 (1968).
88. W. J. Evans, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Там же, 95, 4565 (1973).
89. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Б. А. Квасов, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, 574.
90. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 7, 1038 (1968).
91. T. F. Koetzle, E. F. Scarbrough, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 7, 1076 (1968).
92. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Там же, 9, 893 (1970).
93. W. N. Knoth, J. Am. Chem. Soc., 89, 1274 (1967).
94. R. E. Wiersma, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 12, 785 (1973).
95. J. Plešek, S. Hermanek, Chem. and Ind., 1971, 1267.
96. B. Stibr, J. Plešek, S. Hermanek, Collection, 38, 338 (1973).
97. P. M. Garrett, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 9, 1947 (1970).
98. T. F. Koetzle, W. N. Lipscomb, Там же, 9, 2279 (1970).
99. Л. И. Крузляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, 42, 2670 (1972).
100. P. M. Garrett, J. C. Swart, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 91, 4707 (1969).
101. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, ЖОХ, 42, 477 (1972).
102. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, ЖОХ, 43, 847 (1973).
103. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 93, 3063 (1971).
104. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Б. А. Квасов, Изв. АН СССР. Сер. хим., 86, 4222 (1964).
105. J. Tolpin, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 95, 2384 (1973).
106. F. Tebbe, P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, Там же, 86, 4222 (1964).
107. T. E. Berry, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne, Tetrahedron Letters, 12, 715 (1965).
108. C. Tsai, W. E. Streib, J. Am. Chem. Soc., 88, 4513 (1966).
109. F. N. Tebbe, P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, Там же, 88, 607 (1966).
110. G. D. Mercer, F. R. Scholer, Inorg. Chem., 12, 2102 (1973).
111. D. A. Owen, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 91, 6002 (1969).
112. V. Chowdhry, W. R. Pretzer, D. N. Rai, R. W. Rudolph, Там же, 95, 4560 (1973).
113. V. I. Bregadze, O. V. Okhlobystin, Organometal Chem. Revs., A4, 345 (1969).
114. R. G. Adler, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 6174 (1970).
115. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Б. А. Квасов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, 2570.
116. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольяпин, ЖОХ, 39, 2685 (1969).

117. А. Н. Кашин, К. П. Бутин, В. И. Станко, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 1917.
118. Э. С. Петров, Е. А. Яковлева, Г. Г. Исаева, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, ДАН, 191, 617 (1970).
119. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 862 (1968).
120. J. Plešek, S. Hermanek, Chem. and Ind., 1973, 381.
121. В. И. Станко, В. А. Братцев, Н. Н. Овсянников, Т. П. Климова, ЖОХ, 45, № 7 (1975).
122. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 194.
123. В. И. Станко, Ю. В. Гольяпин, В. А. Братцев, ЖОХ, 39, 1175 (1969).
124. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, А. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, 2310.
125. D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 1109 (1973).
126. M. Churchill, B. DeBoer, Chem. Commun., 1972, 1326.
127. E. I. Tolpin, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 12, 2257 (1973).
128. M. R. Churchill, B. G. DeBoer, Там же, 12, 2674 (1973).
129. R. K. Bohn, M. D. Bohn, Там же, 10, 350 (1971).
130. D. A. Franz, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 92, 1438 (1970).
131. D. A. Franz, V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, 94, 412 (1972).
132. V. R. Miller, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 11, 862 (1972).
133. T. Onak, P. Mattschei, E. Groszek, J. Chem. Soc., A, 1969, 1990.
134. T. P. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, Inorg. Chem., 3, 1686 (1964).
135. R. Köster, M. A. Grassberger, Angew. Chem., 78, 590 (1966).
136. R. Köster, G. E. Rotermind, Tetrahedron Letters, 12, 777 (1965).
137. T. P. Onak, G. B. Dunks, J. R. Spielman, F. J. Gerhart, R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., 88, 2061 (1966).
138. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Там же, 90, 7255 (1968).
139. C. C. S. Cheung, R. A. Beaudet, Inorg. Chem., 10, 1144 (1971).
140. R. R. Rietz, M. F. Hawthorne, Там же, 13, 755 (1974).
141. R. E. Williams, T. P. Onak, J. Am. Chem. Soc., 84, 3159 (1962).
142. W. E. Streib, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, Там же, 85, 2331 (1963).
143. F. P. Boer, W. E. Streib, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 3, 1666 (1964).
144. R. W. Jotham, J. S. McAvoy, D. J. Reynolds, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 473.
145. J. R. Spielman, G. B. Dunks, R. Warren, Inorg. Chem., 8, 2172 (1969).
146. J. S. McAvoy, C. G. Savory, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc., A 1971, 3038.
147. J. R. Spielman, R. Warren, G. B. Dunks, J. E. Scott, T. Onak, Inorg. Chem., 7, 216 (1968).
148. T. P. Onak, G. B. Dunks, Там же, 5, 439 (1966).
149. M. L. Thompson, R. N. Grimes, Там же, 11, 1925 (1972).
150. C. G. Savory, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1972, 918.
151. A. Tabereaux, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 12, 792 (1973).
152. A. Tabereaux, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 94, 4768 (1972).
153. L. G. Sneddon, R. N. Grimes, Там же, 94, 716 (1972).
154. R. N. Grimes, Там же, 93, 261 (1971).
155. C. L. Bramlett, R. N. Grimes, Там же, 88, 4269 (1966).
156. R. N. Grimes, D. A. Franz, Там же, 93, 387 (1971).
157. D. A. Franz, J. W. Howard, R. N. Grimes, Там же, 91, 4010 (1969).
158. J. W. Howard, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 11, 263 (1972).
159. P. Binger, Tetrahedron Letters, 24, 2657 (1966).
160. T. P. Onak, G. T. F. Wong, J. Am. Chem. Soc., 92, 5226 (1970).
161. J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, Chem. Commun., 1973, 928.
162. R. Rietz, R. Schaffer, J. Am. Chem. Soc., 95, 6254 (1973).
163. J. C. Haffman, W. E. Streib, Chem. Commun., 1972, 665.
164. W. H. Knoch, J. Am. Chem. Soc., 89, 3342 (1967).
165. R. F. Scholer, L. J. Todd, J. Organometal. Chem., 14, 261 (1968).
166. W. N. Knoch, J. L. Little, J. R. Lawrence, F. R. Scholer, L. J. Todd, Inorg. Syntheses, 11, 33 (1968).
167. D. E. Hyatt, F. R. Scholer, L. J. Todd, J. L. Warner, Inorg. Chem., 6, 2229 (1967).
168. D. A. T. Young, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 93, 5687 (1971).
169. D. A. T. Young, G. R. Willey, M. F. Hawthorne, Там же, 92, 6663 (1970).
170. M. R. Churchill, A. H. Reis, D. A. T. Young, G. R. Willey, M. F. Hawthorne, J. Chem. Soc., D, 1971, 298.
171. D. V. Howe, C. J. Jones, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 10, 2516 (1971).
172. L. J. Todd, J. Organometal. Chem., 33, 137 (1971).
173. P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 5016 (1964).

174. D. C. Young, D. V. Howe, M. F. Hawthorne, Там же, 91, 859 (1969).
175. В. А. Братцев, Г. Н. Данилова, В. И. Станко, ЖОХ, 42, 1333 (1972).
176. В. А. Братцев, С. П. Князев, В. И. Станко, Материалы ИМББОРН, Англия, 1974.
177. P. M. Garrett, T. A. George, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 8, 2008 (1969).
178. J. Plešek, S. Hermanek, Chem. and Ind., 1972, 890.
179. 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, J. Am. Chem. Soc., 90, 879 (1968).
180. R. W. Rudolph, R. L. Voohees, R. E. Cochoy, Там же, 92, 3351 (1970).
181. R. W. Rudolph, V. Chowdhry, Inorg. Chem., 13, 248 (1974).
182. M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 896 (1968).
183. J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, Inorg. Chem., 9, 1561 (1970).
184. Т. В. Потапова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, 2367.
185. Б. М. Михайлов, Т. В. Потапова, там же, 1967, 1629.
186. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, А. П. Снякин, ДАН, 190, 341 (1970).
187. G. B. Dunks, R. Wiersema, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 3174 (1973).
188. D. Voet, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 6, 113 (1967).
189. T. A. George, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 91, 5475 (1969).
190. A. D. George, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 8, 1801 (1969).
191. H. Hart, W. N. Lipscomb, Там же, 7, 1070 (1968).
192. В. И. Станко, В. В. Храпов, А. И. Климова, Д. Н. Шулер, Ж. структ. хим., 11, 542 (1970).
193. G. B. Dunks, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 899.
194. L. Sutton (Ed.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, London, 1958.
195. L. S. Bartell, B. L. Carroll, J. Chem. Phys., 42, 3076 (1965).
196. V. S. Mastyukov, L. V. Vil'kov, O. V. Dorofeeva, J. Mol. Structure, 22, 888 (1974).
197. S. H. Bauer, A. L. Andreassen, J. Chem. Phys., 56, 3802 (1972).
198. K. Wade, Chem. Commun., 1971, 792.
199. K. Wade, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 823 (1972).
200. R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, Inorg. Chem., 11, 1974 (1972).
201. В. И. Станко, Т. А. Бабушкина, В. А. Братцев, Т. П. Климова, А. М. Алымов, А. М. Васильев, С. П. Князев, J. Organometal. Chem., 78, 313 (1974).
202. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 706.
203. G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 74, 5809 (1952).
204. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 21, 172 (1953).
205. M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Crystall., 6, 547 (1953).
206. G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 76, 5293 (1954).
207. R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, Там же, 80, 5571 (1958).
208. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 31, 601 (1959).
209. R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, Там же, 31, 605 (1959).
210. J. A. Forstner, T. E. Haas, E. L. Muetterties, Inorg. Chem., 3, 155 (1964).
211. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольяпин, В. В. Храпов, Т. А. Бабушкина, Т. П. Климова, ЖОХ, 44, 335 (1974).
212. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ДАН, 163, 110 (1965).
213. В. И. Станко, Н. С. Титова, А. И. Кашин, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, ЖОХ, 40, 2230 (1970).
214. В. И. Станко, В. А. Братцев, ЖОХ, 38, 662 (1968).
215. W. V. Hough, L. J. Edwards, A. D. McElroy, J. Am. Chem. Soc., 80, 1828 (1958).
216. О. М. Нефедов, С. П. Колесников, Б. Л. Перльмуттер, Л. И. Иоффе, ДАН, 211, 110 (1973).
217. В. Н. Сеткина, И. Г. Малахова, В. И. Станко, А. И. Климова, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966 (9), 1678.
218. В. И. Станко, А. И. Ечеистова, И. С. Астахова, А. И. Климова, Ю. Т. Стручков, Я. К. Сыркин, Ж. структ. хим., 8, 928 (1967).
219. M. D. Marshall, R. M. Hunt, G. T. Hefferan, R. M. Adams, J. M. Makhlouf, J. Am. Chem. Soc., 89, 3361 (1967).
220. J. A. Dupont, M. F. Hawthorne, Там же, 84, 1804 (1962).
221. B. Stibr, J. Plešek, S. Hermanek, Collection, 34, 194 (1969).
222. G. A. Olah, J. Shen, R. H. Schlosberg, J. Am. Chem., 92, 3831 (1970).
223. G. A. Olah, H. C. Lin, Там же, 93, 1259 (1971).
224. G. A. Olah, P. W. Westerman, Y. K. Mo, G. Klopman, Там же, 94, 7859 (1972).
225. G. A. Olah, Y. K. Mo, J. A. Olah, Там же, 95, 4939 (1973).
226. G. A. Olah, J. R. DeMember, J. Shen, Там же, 95, 4952 (1973).
227. G. A. Olah, J. Shen, R. H. Schlosber, Там же, 95, 4957 (1973).
228. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, Там же, 95, 4960 (1973).