

УДК 547.18; 547.431

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ КАРБОРАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Проведена систематизация и классификация перегруппировок полиэдрических соединений бора. Рассмотрены основные закономерности протекания различных типов перегруппировок и установлена их взаимосвязь с электронным строением и симметрией молекул.

Библиография — 191 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	241
II. Общие закономерности протекания перегруппировок полиэдрических соединений бора	243
III. Квантовохимические критерии перегруппировок	250
IV. Восстановительные и окислительные перегруппировки	254
V. Термические перегруппировки	261
VI. Заключение	275

I. ВВЕДЕНИЕ

Перегруппировки атомов и перестройки каркаса молекулы являются характерной особенностью полиэдрических соединений бора и, в частности, карборанов. Они могут протекать как при термическом, так и при химическом воздействии. В данном обзоре предполагается систематизировать исследования в этой области с тем, чтобы выявить взаимосвязь химических свойств с электронным строением молекул и на этой основе установить общие закономерности протекания перегруппировок полиэдрических соединений бора*. В работе использованы материалы, опубликованные до 1978 г.

Из всего множества перегруппировок замкнутых и открытых полиэдрических молекул и ионов можно выделить две основные группы: а) перегруппировки, в которых исходная и конечная молекулы (ионы) имеют структуры одного и того же полиэдра; б) перегруппировки, протекающие с изменением типа полиэдра. Перегруппировки первого типа — термические перегруппировки — характеризуются тем, что они вызваны термическим возбуждением и протекают без изменения числа электронов в исходной и конечной системах. Без изменения типа полиэдра протекают также перегруппировки, инициируемые электромагнитным излучением, например УФ-светом, и химически инициируемые термические перегруппировки. Перегруппировки второго типа характеризуются изменением общего числа электронов, приходящихся на атомы каркаса. В зависимости от того, протекает ли перегруппировка вследствие увеличения числа электронов системы или их уменьшения, можно выделить соответственно восстановительные или окислительные перегруппировки. Восстановительные перегруппировки проявляются в раскрытии полиэдрической молекулы при появлении дополнительных внешних σ -связей. Окислительные перегруппировки, напротив, приводят к замыканию полиэдрической молекулы или иона.

* Данный обзор является одним из этапов систематического анализа исследований в области химии карборанов и других полиэдрических соединений бора (в развитие наших предыдущих работ^{1, 2}).

При рассмотрении механизма термических перегруппировок полиэдрических соединений, инициируемых термически (т. е. без участия химических агентов), наиболее широко используются различные варианты так называемого *dsd*-механизма (*diamond — square — diamond*) (рис. 1). Этот механизм был предложен Липскомбом и применен им для объяснения перегруппировок практических всех замкнутых полиэдрических систем³.

В основе другого механизма, обсуждаемого в литературе, лежит предположение о возможности вращения различных фрагментов полиэдрической молекулы как в основном, так и в переходном состоянии^{4—7}. Третий тип возможных механизмов в случае *клоzo*-соединений включает предположение о размыкании молекулы в переходном состоянии

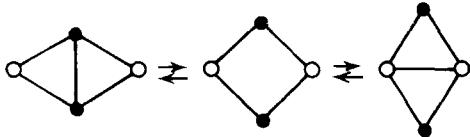


Рис. 1. Модель *dsd* (*diamond — square — diamond*)-механизма

ни во фрагмент следующего полиэдра и обратное замыкание, но в другом направлении^{5, 6}, а в случае *нидо*-соединений, напротив, замыкание полиэдрической молекулы с последующим раскрытием^{9—12}. Отсутствие достаточных экспериментальных данных по этому вопросу оставляет в большинстве случаев возможность лишь теоретического обсуждения различных механизмов термических перегруппировок. По нашему мнению, критерием для выбора наиболее вероятных путей перегруппировок могут служить ограничения, определяемые симметрией граничных занятых и вакантных молекулярных орбиталей (см. гл. III).

В определении направления восстановительных и окислительных перегруппировок важную роль играет найденная Уэйдом закономерность, устанавливающая взаимосвязь между типом структуры и классом соединения и числом электронов, связывающих каркас *n*-атомной молекулы: *n*+1 пара электронов характеризует *клоzo*-структур, *n*+2 — *нидо*- и *n*+3 — *арахно*-структуры. Присоединение двух электронов к замкнутой *n*-атомной полиэдрической молекуле должно приводить к ее раскрытию с образованием *нидо*-структуры фрагмента следующего *n*+1-атомного полиэдра; присоединение следующей пары электронов дает *арахно*-структуру *n*-атомного фрагмента *n*+2-атомного полуздра и т. д.¹³. Учитывая важность отмеченных закономерностей в химии полиэдрических соединений бора, мы будем называть их «правилом Уэйда».

Как будет показано ниже (см. гл. II и III), изменение числа электронов, а в общем случае числа орбиталей, занимаемых электронами в переходном состоянии, является движущей силой и ряда термических перегруппировок, в том числе и замкнутых полиэдрических систем. С другой стороны, восстановительные перегруппировки связаны с размещением на низших вакантных молекулярных орбиталях (НВО) дополнительных электронов, а окислительные перегруппировки — с отнятием электронов с высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗО) исходной молекулы. Собственно перегруппировка происходит как самопроизвольный процесс или как процесс с низкой энергией активации, и в последнем случае является по существу термическим процессом. В связи с этим, используя ту или иную классификацию, следует помнить о границах ее применимости. Хотя предлагаемая классификация носит отчасти условный характер, особенно при рассмотрении отдельных стадий перегруппировок, она, по нашему мнению, является полезной при рассмотрении процесса в целом.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПЕРЕГРУППИРОВОК ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА

Во многих химических реакциях карборанов и других полиэдрических соединений бора проявляется определяющая роль особенностей химической связи атомов в этих соединениях. Анализ литературных данных по строению и реакционной способности полиэдрических соединений бора позволил нам выделить следующие наиболее существенные признаки, определяющие возможность, направление и механизм протекания перегруппировок.

1. Наличие реакционноспособной динамической электронной системы, связывающей атомы каркаса молекулы, при отсутствии σ -острова, свойственного классическим соединениям углерода.

2. Зависимость конфигурационной устойчивости полиэдрических молекул от симметрии граничных ВЗО и НВО и величины энергетической щели между ними и, как следствие, взаимосвязь типа образующейся структуры полиэдрической молекулы от числа электронов, связывающих каркас молекулы (правило Уэйда).

3. Протекание реакций полиэдрических соединений с электрофильтральными агентами по ВЗО и с нуклеофильными агентами по НВО.

4. Равное участие атомов бора, углерода и других гетероатомов в электронном построении каркаса полиэдрической молекулы и, как следствие, появление избыточного заряда на гетероатомах (например, положительного в случае углерода в карборанах) и поляризация всей электронной системы, связывающей атомы каркаса.

1. Химическая связь в полиэдрических соединениях бора

В настоящее время развито два основных подхода, позволяющих описывать валентное и электронное строение моле-

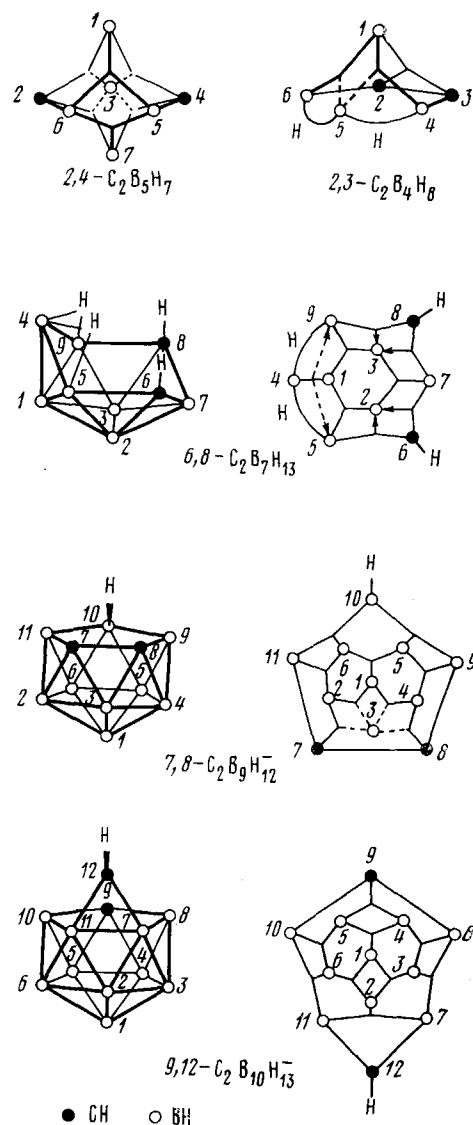


Рис. 2. Валентные структуры некоторых карборанов

кул полиэдрических соединений бора: топологический подход^{14–17} и квантовохимические расчеты, основанные главным образом на методе МО, используемом в различных приближениях^{14, 18–29}.

Топологический подход базируется на представлении о возможности образования прочной двухэлектронной связи между тремя атомами, т. е. трехцентровой связи³⁰. Это понятие было введено в связи с тем, что полиэдрические системы не могут быть описаны только в терминах двухцентровых связей, так как в этих соединениях каждый атом бора предоставляет лишь два электрона на три атомные орбитали, участвующие в построении связей каркаса. Для описания полиэдрической молекулы в рамках топологического подхода составляются уравнения баланса электронов, зарядов, орбиталей и атомов водорода. Решение этих уравнений дает число трехцентровых и двухцентровых связей, характеризующих данную систему. Затем, используя ряд топологических ограничений, из всех возможных комбинаций выбирают топологически разрешенные валентные структуры. Учитывая, что при образовании замкнутой трехцентровой связи на каждый атом приходится формально по $\frac{2}{3}$ электронного заряда, двухцентровой — по одному заряду и т. д., этот метод позволяет наряду с возможными валентными структурами оценивать и распределение зарядов по атомам полиэдрической молекулы. Топологический подход использовался и для описания химических реакций полиэдрических соединений^{31, 32} и перегруппировок^{32, 33}. Мы, однако, считаем, что в данном случае формализм этого метода не позволяет понять сути происходящих превращений, и необходимо наложение дополнительных граничных условий на возможные направления и механизмы химических реакций (см. ниже).

Квантовохимические расчеты для описания электронного строения полиэдрических соединений базируются на методе МО, который, являясь наиболее общим методом описания химической связи, позволяет получать характеризующие данную молекулу количественные параметры. Метод МО используется как для расчета основных состояний, так и для определения возможных направлений реакций, в частности перегруппировки, и оценки стабильности промежуточных соединений^{10, 34, 35} (например, в процессе перегруппировки 1,2-C₂B₄H₆ в 1,6-изомер³⁶).

Используя критерии локализации молекулярных орбиталей, предложенные в^{37–40}, Липскомб и сотр. определили локализованные валентные структуры для многих гидридов бора и карборанов^{23, 24, 28, 29, 41–44}. Валентные структуры, полученные локализацией молекулярных орбиталей, в целом согласуются с топологически разрешенными, если в последнем случае рассматривать набор возможных структур с учетом симметрии молекулы. Большинство рассчитанных в рамках критериев локализации молекул содержит атомы, связь которых имеет меньшую заселенность электронами. Вследствие этого было введено понятие о дробной (*fractional*) трехцентровой связи⁴¹, и в общем случае о дробной связи²⁸. Для изображения степени дробности (заселенности) наряду со сплошным валентным штрихом введены следующие условные обозначения:

пунктирная линия со стрелкой	(-----→) 0,15–0,25e;
сплошная стрелка	(—→) 0,25–0,35e;
пунктирная линия	(.....) 0,35–0,5e;
сплошная линия	(—) 0,5e.

Связи с заселенностью $<0,15\text{ e}$ из рассмотрения исключаются²⁸. На рис. 2 в качестве примера приведены локализованные валентные структуры 2,4-C₂B₅H₇^{24, 41, 43}, 2,3-C₂B₄H₈^{24, 41, 44}, C₂B₇H₁₃, 7,8-C₂B₉H₁₂ и C₂B₁₀H₁₃²⁸. Представления о дробных связях как о связях, образован-

ных локализованными молекулярными орбиталями, по-видимому, можно интерпретировать также с позиций делокализованных трех- и двухцентровых связей и рассматривать их как делокализованные (многоцентровые) связи.

Так как каждый валентный штрих, исходящий от атома, обычно ассоциируется с атомной орбиталью, то используемые в случае дробных связей обозначения требуют некоторых пояснений. В данном случае «валентный штрих» обозначает не локализованную атомную орбиталь, а направление наибольшей электронной плотности в пространстве. Для локализованных двух- и трехцентровых связей эти понятия совпадают. В рамках метода валентных схем дробные трехцентровые связи можно

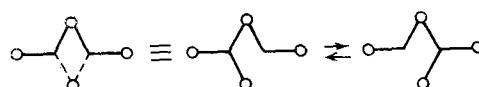


Рис. 3. Представление дробных трехцентровых связей по методу валентных схем

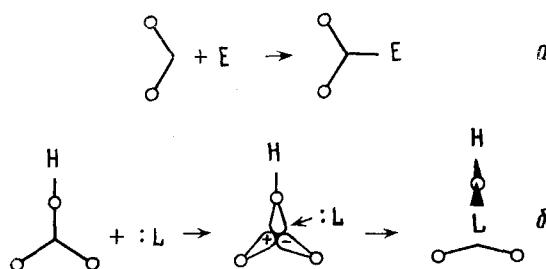


Рис. 4. Модели взаимодействия валентных фрагментов полиэдрических соединений бора: *a* — двухцентровой связи с электрофильными агентами; *б* — трехцентровой связи с нуклеофильными агентами

описать резонансными структурами (рис. 3)⁴⁴. С этими понятиями перекликаются представления о быстрых обменных электронных процессах и комбинаторике переброса электронов в «электронодефицитных» полиэдрических молекулах⁴⁵.

В полиэдрических соединениях бора локализованные двухцентровые связи в общем случае могут не являться нормальными σ -связями, так как вследствие геометрических особенностей строения молекул они могут не иметь осевой симметрии и тогда, подобно π -связям или связям «бананового» типа, должны обладать повышенной энергией. Это в свою очередь должно облегчать протекание по таким связям реакций с электрофильными агентами и приводить к образованию трехцентровой связи (рис. 4, *a*)².

Второй тип связи — локализованные трехцентровые связи — характеризуется тремя локализованными молекулярными орбиталями, одна из которых является связывающей и имеет низкую энергию, а две другие — разрыхляющие. В зависимости от симметрии и характера атомов, образующих связь, одна из разрыхляющих орбиталей, может лежать весьма низко и приближаться по энергии к несвязывающему уровню. Отсюда вытекает высокая активность трехцентровой связи к действию нуклеофильных агентов и восстановителей (рис. 4, *б*)².

Третий тип связи в полиэдрических соединениях — делокализованные (многоцентровые) связи — в общем случае характеризуется нали-

чием ВЗО высокой энергии и НВО низкой энергии. Это должно проявляться в склонности таких связей как к электрофильным, так и к нуклеофильным реакциям.

Таким образом, химическая связь в полиэдрических соединениях бора характеризуется системой высокоактивных двух-, трех- и многоцентровых связей. С другой стороны, в рассматриваемых соединениях нет какой-либо дополнительной электронной системы, прочно связывающей атомы каркаса молекулы, в отличие от классических органических, и в частности ароматических соединений, в которых в терминах σ - π -приближения кроме активной π -электронной системы имеется малоактивный σ -остов, придающий молекуле прочность в многочисленных реакциях. Поэтому в полиэдрических соединениях бора в процессе химических реакций, термического или электронного (под действием излучения) возбуждения, могут происходить структурные перегруппировки каркаса молекулы.

2. Взаимосвязь числа электронов со структурой полиэдрических соединений

Направление перегруппировок и характер образующихся соединений определяются электронной структурой полиэдрических молекул и ионов. Важную роль в понимании восстановительных и окислительных перегруппировок карборанов и других полиэдрических соединений бора играет правило Уэйда, устанавливающее взаимосвязь числа электронов (или числа пар электронов), участвующих в связывании атомов каркаса молекулы, с типом структуры⁴³. Рудольф и Претцер⁴⁶ детально рассмотрели эту взаимосвязь и расчетом по методу МО подтвердили обоснованность этого правила: в частности, было найдено, что при $n=5$ для системы с $2n+2=12$ электронами имеется минимум потенциальной энергии, соответствующий *клозо*-структуре — тригональной бипирамиде; с $2n+4=14e$ — *нидо*-структуре — тетрагональной пирамиде и с $2n+6=16e$ — *арахно*-структуре — пятивершинному фрагменту пентаугональной бипирамиды (рис. 5). Авторы⁴⁶ привели прекрасную иллюстрацию обсуждаемого правила на примере структурной связи различных полиэдрических соединений⁴⁷. Данная схема (см. рис. 5) нами дополнена за счет структур 13- и 14-вершинных замкнутых полиэдров и их фрагментов, а также некоторых альтернативных структур *арахно*-соединений, соответствующих строению борановых и карборановых лигандов в комплексах с переходными металлами, а при $n=9$ — строению *арахно*-карборана $C_2B_7H_{13}$ (четвертая колонка на рис. 5). В эту схему не включены некоторые производные гидридов бора и металлоборанов, в которых связь формально осуществляется $2n$ электронами, например B_4Cl_4 (тетраэдр)⁴⁸⁻⁵⁰, B_8Cl_8 (квадратная антипризма)⁵¹⁻⁵⁴, B_9Cl_8H ⁵⁵ или $(\eta^5-C_5H_5)_3Co_3B_4H_4$, $(\eta^5-C_5H_5)_4Co_4B_4H_4$ ⁵⁶ и $(\eta^5-C_5H_5)_3Co_3B_5H_5$ ⁵⁷. Для приведенных металлоборанов авторы^{56, 57} предложили в качестве возможных структуры $n=1$ *клозо*-полиэдров, в которых над одной из треугольных граней расположена «лишняя» структурная единица BN или Co($\eta^5-C_5H_5$).

В ряду полиэдрических соединений бора имеются примеры соединений, которые формально не укладываются в рамки закономерностей, отмеченных Уэйдом. Рассмотрим, например, *арахно*-карбораны $C_2B_7H_{13}$ ^{58, 59} и $C_2B_8H_{14}$ ^{60, 61}. В этих соединениях число электронов, связывающих атомы каркаса молекулы, такое же как и для *клозо*-карборанов $C_2B_7H_9$ и $C_2B_8H_{10}$ соответственно. Однако в последних в конструировании молекулярных орбиталей каркаса принимают участие все $3n$ атомных орбиталей, а в *арахно*-карборанах $3n-2$, так как две атомные ор-

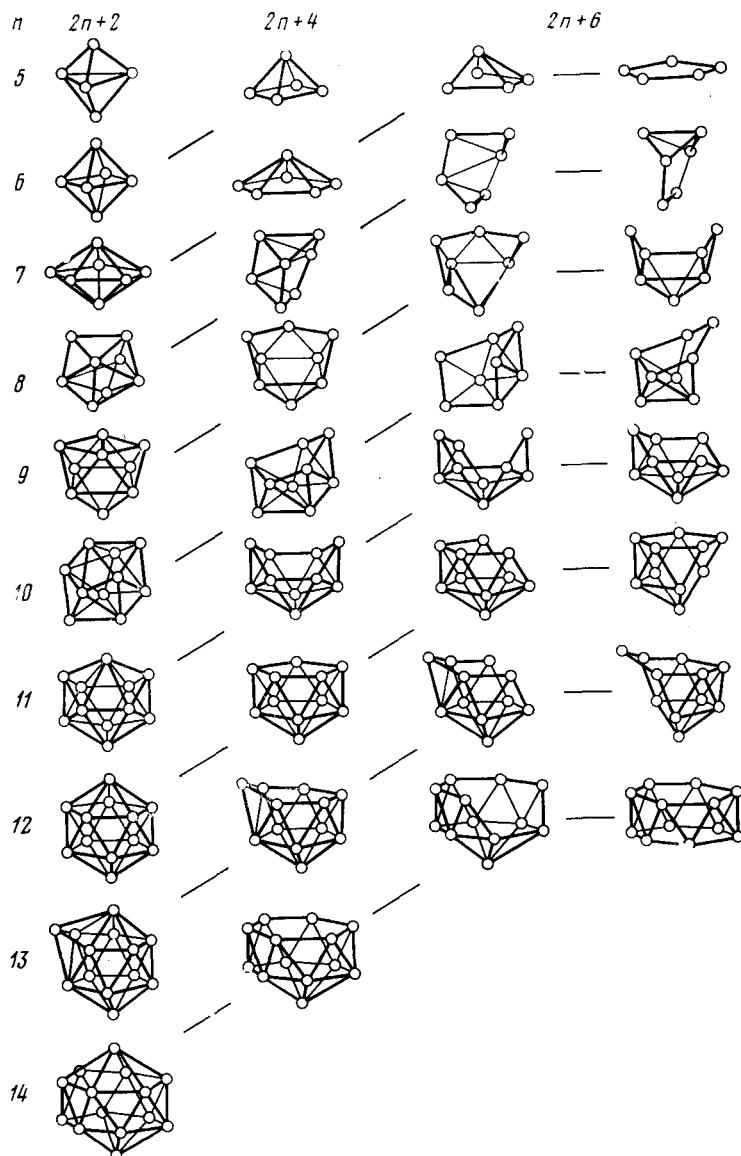


Рис. 5. Взаимосвязь типа структуры полиэдрических соединений бора с их электронным строением (иллюстрация правила Уэйда)

битали, по одной от каждого атома углерода, образуют σ -связь С—Н и, следовательно, имеются две структурные единицы CH_2 . Аналогично в ряду *нидо*-карборанов $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}$ имеет структурную единицу BH_2^{62} , т. е. в образовании связей каркаса принимают участие $3n-1$ -атомная орбита; и хотя число электронов, связывающих атомы каркаса, равно $2n+2$, т. е. соответствует *клозо*-структуре, соединение относится к *нидо*-карборанам и имеет открытую структуру.

Таким образом, при применении правила Уэйда к молекулам в основном состоянии следует учитывать не только число электронов, связывающих атомы каркаса, но и общее число электронов, приходящихся на

$3p$ -атомных орбиталей n -атомной полиэдрической молекулы*. В более общем случае, включающем возбужденные состояния молекулы, надо уже рассматривать не число электронов, а число занятых молекулярных орбиталей, сконструированных из $3p$ -атомных орбиталей: $n+1$ занятая орбиталь будет характеризовать *клозо*-структуре, $n+2$ — *нидо*- и $n+3$ — *апахно*-структуре.

3. Перегруппировки, инициируемые электрофильными и нуклеофильными агентами

Для наглядного описания реакций полиэдрических соединений бора с электрофильными и нуклеофильными агентами удобно использовать графическое изображение локализованных двух- и трехцентровых связей². Химические реакции с электрофильными агентами, E , как уже отмечалось, могут протекать по двухцентровым или многоцентровым связям (см. рис. 4, *a* и рис. 6). В последнем случае реакция должна приводить к локализации пары электронов и к образованию с электрофильным агентом либо трехцентровой связи ВЕВ, либо двухцентровой связи В—Е или С—Е. В реакции, протекающей по двухцентровой связи, промежуточно образуется трехцентровая связь ВЕВ². Устойчивость последней определяется характером электрофильного агента, возможностью дополнительной стабилизации за счет перекрывания орбиталей Е, не участвующих в образовании связи, с орбиталями каркаса молекулы и, наконец, симметрией трехцентровой связи^{63, 64}. Трехцентровые связи ВНВ вполне устойчивы. Связи ВЕВ, где Е-SiR₃, GeR₃ и т. п., менее устойчивы и при нагревании изомеризуются так, что Е переходит в концевое положение к атому бора (образуется σ -связь В—Е), хотя соответствующие соединения с мостиковым положением Е могут быть выделены и охарактеризованы, как, например, μ -Me₃Si-2,3-C₂B₄H₇^{65–68}. В случае Е-Alk соединения с мостиковой алкильной группой, например μ -Alk-7,9-C₂B₉H₁₁[–], устойчивы лишь при температуре $<0^\circ\text{C}$, а при комнатной температуре изомеризуются в течение нескольких минут в 10-Alk-7,9-C₂B₉H₁₁^{63, 64}. Аналогичные соединения с несимметричной мостиковой алкильной группой в случае 7,8-изомера (μ -Alk-7,8-C₂B₉H₁₁[–]), если и образуются, то неустойчивы даже при низких температурах^{12, 69}.

Если атомы бора, образующие с электрофильным агентом трехцентровую связь, неэквивалентны, то связь ВЕВ должна быть поляризована в направлении, обеспечивающем компенсацию этой неэквивалентности. Вследствие этого раскрытие трехцентровой связи происходит так, что электрофильный агент оказывается у атома бора с большим положительным зарядом (в исходном состоянии) (рис. 6, *a*). Эффект ориентации перестройки трехцентровой связи является статическим по своему характеру и в некоторой степени подобен таковому в случае ориентации присоединения по двойной связи в олефинах.

Имеется несколько возможных путей превращения соединения с мостиковой группой (рис. 6). Направления *b* и *v* (рис. 6)**, приводящие к продуктам замещения, подробно обсуждались нами ранее². Направления *g*, *d* и *e* соответствуют окислению системы, т. е. замыканию полиэдра, в случае *нидо*-соединений. Направление *ж* описывает перегруппировку системы, заключающуюся в миграции атома бора с заместителем на

* Рассматриваются $3p$ атомных орбиталей, а не общее число $4n$, так как одна орбиталь каждого атома принимает участие в образовании внешней σ -связи и не влияет на характер структуры.

** Направление *b* в принципе маловероятно, так как здесь требуется отрыв атома водорода, имеющего гидридный характер, в виде протона.

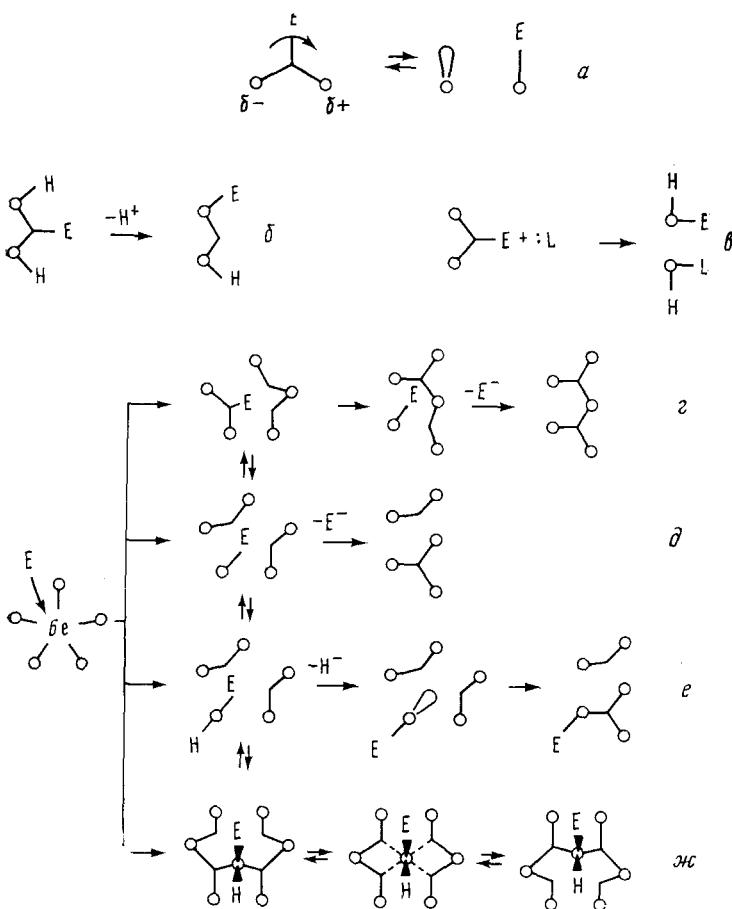


Рис. 6. Возможные перестройки связей в системах с трех- и многоцентровыми связями при взаимодействии двух- и многоцентровых (пятицентровых) связей с электрофильными агентами

место недостающей вершины полиэдра с образованием нового изомера *нидо*-карборана. В результате заместитель переходит в концевое положение, а атом водорода, бывший в концевом положении, переходит в мостиковое. Такое направление реакции наблюдалось при взаимодействии дикарболид-ионов $C_2B_9H^{2-}$ с алкилгалогенидами^{12, 63}. Движущей силой этой перегруппировки является, по-видимому, перенос электронов со связывающей орбитали каркаса ($B-Alk-B$) на σ -связь $B-Alk$, ориентированную аксиально, т. е. по существу окисление системы и в соответствии с правилом Уэйда замыкание молекулы в октадекаэдр. У мигрирующего атома бора в переходном состоянии оказываются две σ -связанные группы, и стабилизация осуществляется в результате дальнейшего перемещения этого атома и подачи электронов с σ -связи $B-H$ на связывающую BHB орбиталь каркаса молекулы. При этом молекула вновь раскрывается, и образуется фрагмент икосаэдра с экваториальной ориентацией заместителя (рис. 7)¹². Стабилизация переходного состояния в рассматриваемой перегруппировке в принципе может происходить и за счет выброса H^- или $E^- (Alk^-)$ (рис. 6, γ , δ , ϵ), и в данном случае структура замкнутого полиэдра будет фиксироваться (см. также стр. 272).

Взаимодействие карборанов и других полизидрических соединений бора с нуклеофильными агентами L, и восстановителями в том числе, как уже отмечалось выше, должно протекать по трехцентровым и многоцентровым связям, имеющим в общем случае наиболее низко расположенные вакантные орбитали. Атака нуклеофильным агентом протекает по трехцентровой связи и приводит к ее раскрытию так, что L ориентируется аксиально, а H — экваториально относительно образующейся открытой грани (рис. 4, б) *. Для стабилизации системы необходима подача электронов на орбитали, связывающие атомы каркаса молекулы. Это условие выполняется либо при выбросе протона от атома бора, образующего связь с нуклеофильным агентом, и вовлечении освободившейся пары электронов в связывание атомов каркаса, либо после перегруппировки, подобной рассмотренной выше в случае реакции дикарболид-ионов с алкилгалогенидами. В результате для связывания атомов каркаса используются электроны σ -связи (L) B—H, т. е. образуется мостиковая BHB-связь.

Выявленные особенности инициируемых электрофильными и нуклеофильными агентами перегруппировок указывают на то, что они, как окислительные и восстановительные перегруппировки, протекают с изменением числа электронов, а в общем случае — числа орбиталей, связывающих атомы каркаса молекулы или иона в переходном состоянии. Мы предполагаем, что термические перегруппировки замкнутых полизидрических систем также могут протекать через переходное состояние, в котором число орбиталей, занятых электронами, изменяется (увеличивается). Как будет показано ниже, это эквивалентно присоединению на вакантные орбитали дополнительных электронов. Таким образом, в процессе таких термических перегруппировок можно ожидать раскрытия *клозо*-структуры в *нидо*-структуру в результате перехода электронов на ближайшую по энергии свободную орбиталь и затем замыкания полизиэдра, но в другом направлении. Из сказанного выше можно сделать вывод, что необходимым условием протекания рассмотренных перегруппировок является изменение числа занятых МО в процессе реакции.

III. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПЕРЕГРУППИРОВОК

Квантовохимический подход является наиболее общим и перспективным при рассмотрении перегруппировок полизидрических молекул. Возможность нахождения поверхности потенциальной энергии данной системы позволяет однозначно количественно охарактеризовать все возможные превращения молекул. Сложность практического осуществления подобного рода расчетов выдвигает задачу установления полуколичественных или даже качественных, но объективных критериев, характеризующих данную перегруппировку. Основой для предсказания относительной конфигурационной устойчивости, направления и механизма перегруппировок во многих случаях могут служить эффекты Яна — Теллера первого и второго порядка ⁷⁰. Эффект Яна — Теллера первого порядка состоит в том, что если в молекуле с данной симметрией имеется вырождение электронного состояния, то соответствующая конфигурация атомов полизидрической молекулы будет неустойчива и изменение структуры будет происходить так, чтобы снять вырождение ⁷¹. Перестройки каркаса могут быть как статическими, так и динамическими, т. е. вырождение может сниматься колебательными движениями молекулы.

* При подходе нуклеофильного агента с другой стороны связи (со стороны, противоположной направлению соответствующей атомной орбитали) ориентация L и H будет обратной: для L — экваториальная, а для H — аксиальная.

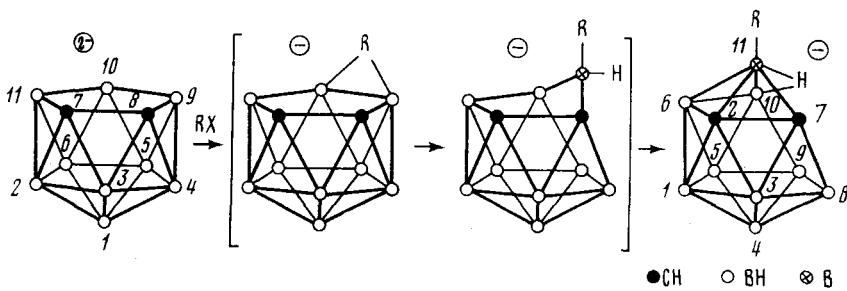


Рис. 7. Предполагаемый механизм перегруппировки 7,8-дикарба-нидо-ундекабората в 2,7-изомер в процессе реакции дикарболид-иона с алкилгалогенидами

Эффект Яна — Теллера второго порядка проявляется, когда вырождение основного состояния отсутствует; но граничные МО близки по энергии⁷⁰. В этом случае симметрия ВЗО и НВО и величина энергетической щели между ними будут определять возможность (разрешенность по симметрии) и легкость протекания перегруппировок в том или ином направлении.

Было показано⁷²⁻⁷⁴, что изменение энергии системы при малом смещении по какой-либо нормальной координате Q можно представить в виде:

$$E_0 - E'_0 = \Delta E_0 = Q \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial V}{\partial Q} \right| \Psi_0 \right\rangle + \frac{1}{2} Q^2 \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right| \Psi_0 \right\rangle + \\ + Q^2 \sum_k \frac{\left[\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial V}{\partial Q} \right| \Psi_k \right\rangle \right]^2}{E_0 - E_k}; \quad (1)$$

приняв первый член ряда, характеризующий симметричные смещения, равным нулю, т. е. рассматривая только смещения, изменяющие исходную симметрию молекулы, получили выражение⁷⁴:

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} Q^2 \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right| \Psi_0 \right\rangle + Q^2 \sum_k \frac{\left[\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial V}{\partial Q} \right| \Psi_k \right\rangle \right]^2}{E_0 - E_k} = f_{00} Q^2 + f_{0k} Q^2, \quad (2)$$

где Ψ_0 и Ψ_k — волновые функции основного невырожденного состояния с энергией E_0 и возбужденного состояния с энергией E_k ; V — потенциальная энергия системы, отвечающая взаимодействиям ядра — ядра и ядра — электроны.

Для любых Q величина $f_{00} > 0$, так как она характеризует изменения в энергии, усредненные по исходному оптимизированному распределению электронов. С другой стороны, $f_{0k} < 0$, так как $E_0 - E_k < 0$. Таким образом, устойчивость рассматриваемой конфигурации молекулы к перегруппировке по координате Q будет определяться относительными величинами f_{00} и f_{0k} :

- 1) $f_{00} \gg f_{0k}$, $\Delta E_0 \gg 0$ — система с данной симметрией стабильна;
- 2) $f_{00} \sim f_{0k}$, $\Delta E_0 \sim 0$ — возможна перегруппировка с низкой энергией активации;
- 3) $f_{00} \ll f_{0k}$, $\Delta E_0 \ll 0$ — система неустойчива и самопроизвольно перегруппировывается в систему с другой симметрией⁷⁴.

При качественном рассмотрении перегруппировок можно не рассматривать всех возбужденных состояний, а ограничиться случаем одноэлектронной

тронного перехода между граничными занятymi и вакантными орбиталами. Экспериментально эти переходы наблюдаются в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Чем меньше величина энергетической щели, чем ближе расположены уровни ВЗО и НВО, тем легче протекают перегруппировки. Исходная конфигурация считается неустойчивой, если величина энергетической щели $< 4 \text{ эв}$ ⁷⁴.

Выбор возможных направлений перегруппировок ограничен условием неравенства нулю интеграла $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_k \rangle$, входящего в выражение для f_{0k} . Для этого представления рассматриваемой координаты Q должно входить в произведение представлений граничных МО, а в более общем случае орбитали ψ_i , занятой в Ψ_0 , и орбитали ψ_j , заселяемой в Ψ_k ⁷⁴.

Эффекты Яна — Теллера могут иметь важные стереохимические проявления в химии полизадрических соединений бора и быть использованы как для объяснения существующих эмпирических правил, например правила Уэйда, так и для предсказания возможных механизмов перегруппировок каркаса полизадрической молекулы⁶³.

Можно выделить следующие наиболее характерные проявления этих эффектов.

1. Термодинамическая и кинетическая устойчивость полизадрических соединений бора к термическим перегруппировкам определяется величиной энергетической щели ΔE между граничными МО, которую, как отмечалось, можно оценить из спектральных данных. Например, в случае икосаэдрических карборанов (12) ΔE велико, что следует из отсутствия поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра до 200 нм, т. е. $\Delta E > 6 \text{ эв}$, и перегруппировки $C_2B_{10}H_{12}$ наблюдаются лишь при температурах $\sim 500^\circ$ и выше. С другой стороны, в моноанионах $C_2B_{10}H_{13}^-$ наблюдаются полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 260 \text{ нм}$ ⁷⁵, и $\Delta E = 4,8 \text{ эв}$; вследствие этого перегруппировки в моноанионах протекают уже при 100° ^{76, 77}. В дианионах $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ из 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ поглощение происходит при $\lambda = 300 \text{ нм}$, а из 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ — при 335 нм⁷⁵, чему отвечает $\Delta E = 4,1 \text{ эв}$ и 3,7 эв соответственно, и перегруппировки идут легко уже при комнатной температуре. При этом возможное направление и тип образующихся изомеров определяются другими факторами, в том числе симметрией граничных МО.

При рассмотрении механизмов термических перегруппировок обращает на себя внимание тот факт, что из числа возможных следует исключить деформации, не меняющие исходную симметрию молекулы. В противном случае в выражении (1) вновь надо учитывать первый член разложения, положительный по определению. Кроме того, представление полносимметричной деформации может входить только в произведение представлений граничных орбиталей с одинаковой симметрией. Таким образом, полносимметричные деформации будут значительно увеличивать энергию системы. Например, в случае перегруппировок икосаэдрических карборанов $C_2B_{10}H_{12}$ механизмы, включающие кубооктаэдрическое переходное состояние, представляются маловероятными исходя из соображений симметрии, так как соответствующие нормальные колебания молекулы с симметрией C_{2v} полносимметричны (см. также стр. 268).

2. Любое изменение числа орбиталей, занятых электронами, должно приводить к дестабилизации молекул и ионов с данной симметрией. Действительно, атомы каркаса стремятся занять такую конфигурацию, чтобы все электроны занимали связывающие орбитали и величина энергетической щели ΔE между граничными орбитальными была максимальна. Например, присоединение электронов хотя в целом и уменьшает эн-

гию системы, однако дестабилизирует молекулу или ион с данной симметрией относительно нулевого несвязывающего уровня, так как электроны размещаются на разрыхляющих МО. Легкость перегруппировок, приводящих к изменению исходной симметрии и размещению дополнительных электронов на связывающем уровне, обусловлена малой величиной ΔE между заполняемой разрыхляющей орбиталью и ближайшей незанятой и наличием нормальных колебательных смещений подходящей симметрии. В случае борановых анионов $B_nH_n^{2-}$ ($n=5, 6, 7, 8, 10, 12$), НВО вырождены^{14, 18} и, следовательно, перегруппировки при увеличении числа электронов и образовании $B_nH_n^{4-}$ могут быть обусловлены эффектом Яна — Теллера первого порядка⁴⁶. При переходе к соответствующим карборанам, например серии $C_2B_nH_{n+2}$, симметрия полиэдрической молекулы понижается, например от I_h у $B_{12}H_{12}^{2-}$ до C_{2v} и $1,2\text{-}1,7\text{-}C_2B_{10}H_{12}$ или D_{5d} у $1,12\text{-}C_2B_{10}H_{12}$. Это должно сопровождаться расщеплением соответствующих вырожденных уровней. Однако величина расщепления, по-видимому, не очень велика, и присоединение электронов к карборанам и гетероборанам также сопровождается изменением исходной структуры вследствие эффекта Яна — Теллера второго порядка*. Здесь следует отметить, что вырождение основного состояния в общем случае не является достаточным условием для протекания перегруппировок (статических деформаций), как это предполагается, например, в работах^{48, 74}. В большинстве случаев электронное вырождение переходит в электронно-колебательное в результате динамических процессов (см.⁷⁸, гл. VI). Однако в полиэдрических соединениях бора вследствие специфики протекания реакций с нуклеофильными агентами и восстановителями по трехцентровым или многоцентровым связям присоединение электронов должно приводить к раскрытию замкнутой полиэдрической молекулы с образованием четырех-, пяти- или шестиугольной грани² (см. также гл. II и IV).

3. Возбуждение электрона на вакантную орбиталь по стереохимическим последствиям эквивалентно присоединению одного или двух электронов на эту же орбиталь, и поэтому симметрия молекулы в возбужденном состоянии должна совпадать с симметрией молекулы, присоединившей один или два электрона⁷⁹. Таким образом, при возбуждении электронов возможно протекание легких перегруппировок атомов каркаса и, как следствие, образование, например, изомеров положения заместителей и гетероатомов в полиэдрической молекуле. При сравнении стереохимического результата возбуждения и присоединения электронов к полиэдрической молекуле надо учитывать время жизни возбужденного состояния молекулы. Если эта величина мала, то система может не достигнуть оптимальной конфигурации, и строение возбужденной молекулы будет отличаться от строения молекулы, присоединившей электроны.

4. Изменение симметрии полиэдрической молекулы или иона при изменении числа занятых орбиталей определяется симметрией возможных мягких деформаций, т. е. симметрией граничных МО. После перегруппировки образуется молекула (ион), характеризующаяся соответствием числа занятых связывающих орбиталей числу электронов и максимальной величиной энергетической щели.

5. Понижение симметрии молекулы, т. е. симметрии молекулярных орбиталей, при введении полярных заместителей к атомам каркаса по-

* Если в данном соединении НВО сохраняет вырождение, то перегруппировка по-прежнему определяется эффектом Яна — Теллера первого порядка.

лиэдрической молекулы должно, как уже отмечалось, приводить к расщеплению уровней энергии МО. Следовательно, в общем случае возможно сближение уровней ВЗО и НВО. Это в согласии с эффектом Яна — Теллера второго порядка проявляется в облегчении перегруппировок соответствующих молекул и в повышении их реакционной способности. Например, введение полярных заместителей в $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$, настолько дестабилизирует молекулу, что соединения при комнатной температуре оказываются неустойчивыми⁸⁰.

Из рассмотренного выше материала непосредственно вытекают основные принципы и закономерности как термических, так и восстановительных и окислительных перегруппировок: правило Уэйда для перегруппировок, вызванных изменением числа электронов в системе, и изменение числа связывающих атомы каркаса молекулы орбиталей, занимаемых электронами в основном и переходном состояниях, для ряда термических перегруппировок.

IV. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Согласно правилу Уэйда, любое изменение числа электронов без изменения данного набора молекулярных орбиталей в соответствии с эффектами Яна — Теллера должно сопровождаться дестабилизацией исходной конфигурации и изменением симметрии каркаса молекулы или иона. При присоединении электронов молекула стремится перестроиться так, чтобы в результате увеличилось число связывающих орбиталей и при отнятии электронов их число соответственно уменьшилось. Правило Уэйда полностью удовлетворяет этим требованиям. Так, например, присоединение двух электронов к n -атомной полиэдрической молекуле с *клоzo*-структурой, т. е. имеющей $n+1$ пару электронов и соответствующее число связывающих орбиталей, должно приводить к *нидо*-структуре n -атомного фрагмента $n+1$ -атомного замкнутого полиэдра, имеющего $n+2$ пары связывающих электронов, расположенных на $n+2$ связывающих орбиталях.

1. Восстановительные перегруппировки

a) Присоединение электронов

В *клоzo*-карборанах наиболее поляризованы и, следовательно, имеют НВО, трехцентровые связи между атомами углерода и бора. Это определяет протекание реакций с нуклеофильными агентами, и в том числе восстановителями, формально по атомам бора, соседним с атомами углерода. Раскрытие *клоzo*-структуры в *нидо*-при присоединении двух электронов с образованием пяти- или шестиугольной грани может быть объяснено перестройкой трехцентровых связей в двухцентровые по схемам, изображенным на рис. 8². Обычно восстановление проводят действием металлического натрия в жидком аммиаке или ТГФ. В последнем случае для присоединения двух электронов часто используются переносчики электронов, например, нафталин^{81, 82}. Известно также электрохимическое восстановление полиэдрических молекул⁸³⁻⁸⁷.

Сложность в изучении реакций присоединения электронов к полиэдрическим молекулам состоит в том, что вследствие одноэлектронного, постадийного характера этого процесса на промежуточной стадии образуются анион-радикалы, и это определяет во многих случаях протекание

реакций сшивания и диспропорционирования. Кроме того, образующиеся дианионы могут не являться индивидуальными соединениями, а представлять собой наборы динамических структур. Так, энергетические барьеры между различными изомерами $C_2B_3H_5^{2-}$ очень низки и поэтому возможны легкие перестройки атомов каркаса¹⁰. Взаимодействие дианионов с электрофильными агентами сопровождается фиксацией разомкнутой структуры, и удается выделить индивидуальные соединения. Протонирование дианионов приводит к соответствующим моноанионам и незаряженным *нидо*-карборанам. В зависимости от характера связывания протона открытая грань сохраняет в целом свою структуру при образовании мостиковой связи ВНВ или частично сужается при образовании σ -связей В—Н или С—Н². Иллюстрацией рассмотренных закономерностей являются приведенные ниже примеры.

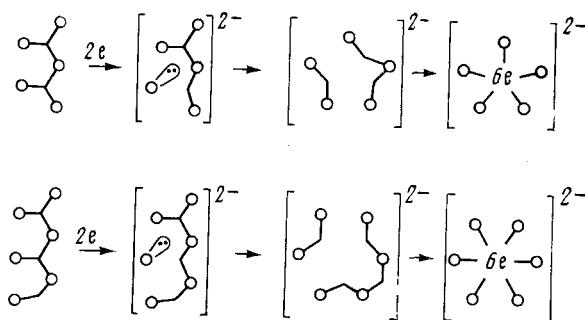


Рис. 8. Модели взаимодействия возможных фрагментов поли-эдрических молекул с восстановителями

1,2- $C_2B_8H_{10}$. Присоединение двух электронов к 1,2- $C_2B_8H_{10}$ дает дианион, протонированием которого был получен *нидо*-карборан 5,6- $C_2B_8H_{12}$ (рис. 9) с 30%-ным выходом⁸⁸. Восстановление *нидо*-5,6- $C_2B_8H_{12}$ амальгамой натрия в этиловом спирте приводит в соответствии с правилом Уэйда к *арахно*-карборану 6,9- $C_2B_8H_{14}$ с 26%-ным выходом. Образование в этой реакции 6,9-изомера объясняется миграцией атома С(6) (рис. 9)⁶¹.

$C_2B_{10}H_{12}$. К настоящему времени изучены дианионы из всех изомеров карборана(12) и ряда их С- и В-производных. Результаты ранних теоретических расчетов позволяли предполагать, что присоединение электронов к $C_2B_{10}H_{12}$ может не сопровождаться существенным изменением икосаэдрической структуры^{14, 34}. В связи с этим было высказано мнение, что раскрытие икосаэдрической молекулы происходит не на стадии присоединения электронов к молекуле, а при протонировании образующихся дианионов¹⁴. Однако экспериментальные данные ЯМР ¹¹B, ИК- и УФ-спектроскопии свидетельствуют о существенном изменении икосаэдрической структуры молекул $C_2B_{10}H_{12}$ при присоединении к ним электронов. Спектры ЯМР ¹¹B дианионов из *o*-, *m*- и *n*- $C_2B_{10}H_{12}$ и различных их производных, снятых на 32,1 МГц с использованием техники двойного резонанса, характеризуются набором широких линий в большом диапазоне частот и принципиально отличаются от спектров исходных карборанов (12)^{75, 89}. О *нидо*-структуре $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ свидетельствуют также ИК-спектры дианионов в растворе ТГФ, в которых имеются два сигнала в области 2400—2600 cm^{-1} , обусловленных валентными колебаниями двух типов связей В—Н, по-видимому, расположенных в откры-

той грани и в замкнутой части полиэдра. В УФ-спектрах дианионов $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ из 1,2-, 1,7- и 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ имеются полосы поглощения с максимумами при 298 ± 10 , 295 ± 10 и 335 нм соответственно. Это отличает их от исходных икосаэдрических карборанов, которые в видимой и ультрафиолетовой (до 200 нм) областях спектра не поглощают⁷⁵.

Исходя из этих данных, мы предполагаем, что дианионы $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ имеют строение каркаса молекулы, близкое к строению соответствующих карборановых лигандов в комплексах с переходными металлами (рис. 10), и характеризуются быстрыми динамическими процессами перестройки каркаса молекулы^{75, 89}.

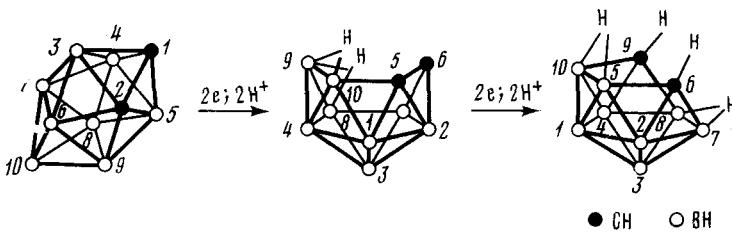


Рис. 9. Раскрытие $\text{клоzo-}1,2\text{-}C_2B_8H_{10}$ в $\text{nido-}5,6\text{-}C_2B_8H_{12}$ и $\text{арахно-}6,9\text{-}C_2B_8H_{14}$ при восстановлении и последующем протонировании

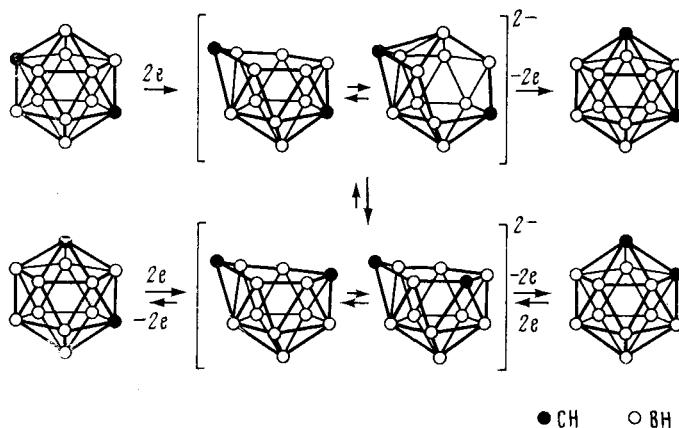


Рис. 10. Возможные направления раскрытия икосаэдрических карборанов при присоединении электронов и перегруппировки образующихся дианионов

Химические свойства дианионов из 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ свидетельствуют о существовании определенных отличий их структур друг от друга. Так, протонирование этих дианионов в идентичных условиях дает смеси, отличающиеся соотношением изомерных моноанионов^{75, 89}. Окисление комплексов соответствующих дианионов с Co(III) также приводит к нейтральным карборанам (12) с различным выходом и составом смеси^{89, 90}. Точно характер структурных различий между дианионами не представляется возможным установить экспериментально. Можно предположить, что они связаны с различным расположением атомов углерода в открытой грани: например, 7,9- $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ в случае дианиона из 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ и 7,10- $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ из 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$. Для дианиона из 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ предполагается структура, в которой только один из атомов углерода находится в открытой грани (рис. 10)¹¹.

Следует отметить, что дианионы из 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ имеют схожие спектроскопические характеристики. Кроме того, окисление этих дианионов приводит к одному и тому же продукту — 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$. Эти данные послужили некоторым авторам основанием для предположения, что дианионы из 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ идентичны^{77, 83, 91, 92}. Однако сказанное выше, а также нехарактеристичность рассматриваемых спектральных характеристик и возможность образования *o*-карборана(12) при замыкании фрагмента 13-вершинного полиэдра с любым расположением атомов углерода в открытой грани^{11, 75} приводят нас к выводу, что эта точка зрения ошибочна.

б) Электрохимическое восстановление

$C_2B_9H_{11}$. Электрохимическое восстановление *клозо*-2,3(CH_3)₂-2,3- $C_2B_9H_9$ и его В-окси- и алкооксипроизводных показало, что реакция проходит постадийно. На первой стадии образуются анион-радикалы. Для 2,3-(CH_3)₂- $C_2B_9H_9$ и В-оксипроизводных этот процесс электрохимически необратим, что связывается с возможностью протекания какой-либо химической реакции или изменения карборановой молекулы. Для В-алкооксипроизводных карборана(11) наблюдается постадийное присоединение двух электронов, причем первая стадия обратимая. Образующиеся в данном случае анион-радикалы стабильны. Аналогичные стабильные анион-радикалы образуются при действии на соответствующие карбораны натрия в ТГФ. Как электрохимическое, так и химическое (Na в ТГФ) присоединение электрона к анион-радикалам приводит к образованию производных дианионов 7,9- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ ⁸⁷.

$C_2B_{10}H_{12}$. При электрохимическом восстановлении икосаэдрических *o*-карборанов в отличие от рассмотренного выше постадийного восстановления производных $C_2B_9H_{11}$ наблюдается одна двухэлектронная волна⁸³⁻⁸⁶.

в) Комплексы дианионов с переходными металлами

Фиксация структуры дианиона и стабилизация в целом карборанового лиганда происходит и при образовании комплексов с переходными металлами. Присоединение электронов от натрия к полиэдрическим молекулам с *клозо*-структурой с последующей обработкой солями переходных металлов и $C_5H_5^-Na^+$ является одним из основных методов синтеза металлокарборанов, металлогетероборанов и металлоборанов (метод полиэдрического расширения^{91, 92, 93-97}). Метод прямого внедрения атома переходного металла в полиэдрическую молекулу без предварительного восстановления последней⁹⁸⁻¹⁰² по существу аналогичен методу полиэдрического расширения, так как в данном случае также происходит перенос электронов на полиэдрическую молекулу, но с атомом переходного металла*, и таким образом стадии восстановления и комплексообразования объединены. Так как число атомов, составляющих каркас молекулы, в этих реакциях изменяется (увеличивается), мы приведем лишь основные принципы, не рассматривая детально всех имеющихся в литературе данных по получению металлосодержащих молекул и ионов (см. обзоры¹⁰³⁻¹⁰⁶). Перегруппировки полиэдрических молекул в реакциях полиэдрического расширения полностью согласу-

* В качестве реагентов используются комплексные соединения переходных металлов, например: $Fe(CO)_5$, $(C_5H_5)Co(CO)_2$, $(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2$, (*транс*-стильбен) $Pt(PMe_3)_2$ и др.

ются с правилом Уэйда, т. е. в результате образуются комплексные соединения, имеющие структуру следующего полиэдра. Атом металла при этом занимает вершину с наибольшим координационным числом. Исходная полидрическая молекула в результате присоединения электронов перегруппировывается и становится лигандом в комплексе. Строение лиганда соответствует строению фрагмента следующего полидра (правило Уэйда), причем в карборановых лигандах атомы углерода лежат в открытой грани. Это отражает направление присоединения электронов и устойчивость соответствующих дианионов с атомами углерода в открытой грани.

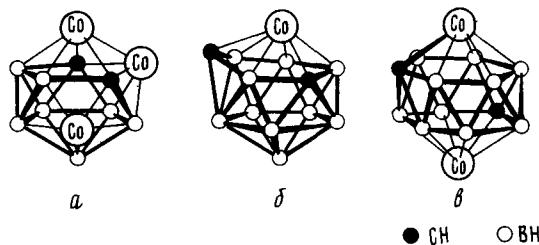


Рис. 11. Структуры металлокарборанов, полученных методом полидрического расширения: α — 1,2,8,3,6-(η^5 -C₅H₅)₃Co₃C₂B₇H₉; β — 1,2,4-(η^5 -C₅H₅)CoC₂B₁₀H₁₂; γ — 1,14,2,10-(η^5 -C₅H₅)₂Co₂C₂·B₁₀H₁₂ (предполагаемая структура одного из изомеров). Лигандаe C₅H₅ на рисунке не приведены

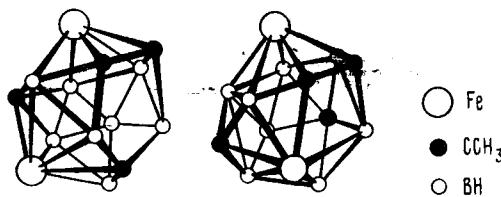


Рис. 12. Структуры 15-вершинных *нидо*-металлокарборанов. Лигандаe C₅H₅ на рисунке не приведены

Последовательным применением метода полидрического расширения были получены металлокарбораны, содержащие два и три атома переходного металла, т. е. формально исходная n -атомная молекула с *клизо*-структурой, присоединяя в конечном итоге три пары электронов, превращается в n -атомный фрагмент $n+3$ -атомного полидра, и место трех недостающих вершин занимают атомы переходного металла (рис. 11, α). Неизвестные ранее структуры 13- и 14-вершинных полидров были получены также реакцией полидрического расширения икосаэдрического карборана (рис. 11, β , γ ⁹⁵).

Граймс и сотр.⁹⁷ восстановлением четырехуглеродного карборана Me₄C₄B₈H₈ действием NaC₁₀H₈ с последующей обработкой NaC₅H₅ и FeCl₂ получили несколько изомеров (η^5 -C₅H₅)₂Fe₂Me₄C₄B₈H₈. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что два изомера из четырех выделенных имеют строение 14-вершинных фрагментов 15-вершинных замкнутых полидров с открытой четырех- или пятиугольной гранью (*нидо*-структура типа (2n+4)-электронного полидра) (рис. 12). Тем не менее авторы⁹⁷ считают, что 14 атомов каркаса молекулы связываются 30 электронами (т. е. относятся к типу (2n+2)-электронных по-

лиэдров, которые в соответствии с правилом Уэйда должны иметь *клоzo-структуру*.

Хоторн и сотр.¹⁰⁷ рассмотрели вопрос о применении правила Уэйда к металлокарборанам. Учитывая тенденцию атома переходного металла достроить свою внешнюю электронную оболочку, т. е. иметь на ней 18 электронов, а также то, что в координации лиганда с переходным металлом участвуют шесть электронов лиганда, были выведены и «магические числа», определяющие тип структуры и класс металлокарборанов. Для комплексов с одним атомом переходного металла и одним карборановым лигандом $2n+14$ электронов характеризуют *клоzo-соединения* и $2n+16$ — *нидо-соединения*. При соотношении металл: лиганд = 1 : 2 соответствующие числа равны: $2n+12$ — *клоzo-*, $2n+14$ — *клоzo-* и *нидо-*, $2n+16$ — *нидо-структуры*. В случае соотношения 2 : 1 *клоzo-полиэдрическая молекула* характеризуется $2n+26$ электронами¹⁰⁷.

Рассматривая строение комплексов переходных металлов с дикарболовид-ионами, Уэгнер¹⁰⁸ отметил, что молекулы имеют икосаэдрическое строение для металлов с электронной конфигурацией d^5-d^7 и существенно искаженную — открытую структуру для d^8-d^9 -металлов. Переход от конфигурации d^6 к d^7 , d^8 и d^9 эквивалентен присоединению одного, двух и трех электронов соответственно. Таким образом, раскрытие икосаэдрической *клоzo-структуры* происходит не на стадии протонирования, а непосредственно при восстановлении полиэдрической системы¹⁰⁸.

г) Присоединение нуклеофильных агентов

Восстановительные перегруппировки (раскрытие) замкнутых полиэдрических молекул в результате присоединения нуклеофильных агентов, как уже отмечалось, должны включать несколько дополнительных по сравнению с присоединением электронов стадий (см. также приме-

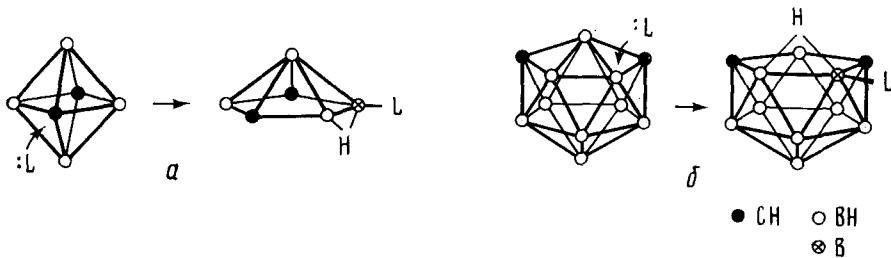


Рис. 13. Раскрытие *клоzo-карборанов* при взаимодействии с нуклеофильными агентами: а — 1,6-С₂В₄H₆; б — 2,3-С₂В₉H₁₁

чание на стр. 250): выброс протона от атома бора, с которым нуклеофильный агент образовал связь, и переориентацию образовавшейся атомной орбитали с парой электронов; другое, более вероятное, направление реакции — перегруппировка полиэдрической молекулы и подача электронов со связи В—Н на орбитали каркаса в результате образования мостиковой связи ВНВ. Если образующееся соединение неустойчиво, например вследствие расположения атомов углерода не в открытой грани, то стабилизация может осуществляться в результате дальнейших перегруппировок (см. стр. 271).

C₂B₄H₆. Присоединение нуклеофильных агентов, например, Me₃N, Me₃P или H⁻ к *клоzo-1,6-C₂B₄H₆* приводит к раскрытию молекулы и обра-

зованию *нидо*-5-Me₃N-2,4-C₂B₄H₆, 5-Me₃P-2,4-C₂B₄H₆ и 2,4-C₂B₄H₇⁻ соответственно (рис. 13, а) ¹⁰⁹⁻¹¹¹.

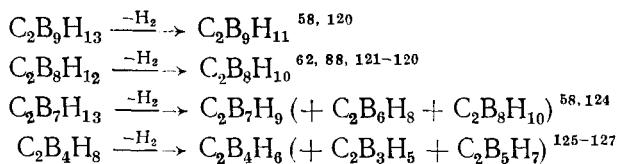
C₂B₉H₁₁. Взаимодействие 2,3-C₂B₉H₁₁ с широким набором нуклеофильных агентов L протекает с образованием 10-L-7,9-C₂B₉H₁₁⁻ ¹¹²⁻¹¹⁴ (рис. 13, б). Предполагавшееся образование 3-L-7,9-C₂B₉H₁₁⁻ ¹¹⁴ было опровергнуто ^{115, 116}.

В ряде случаев наблюдалось раскрытие замкнутых полизидрических металлокарборанов при действии на них нуклеофильных агентов ¹¹⁷⁻¹¹⁹.

2. Окислительные перегруппировки

Окислительные перегруппировки анионов *нидо*-карборанов могут быть описаны схемами, обратными схемам присоединения электронов. Окислитель Е взаимодействует с высшей занятой двухцентровой или делокализованной пяти- или шестицентровой орбиталью, и образуется двухцентровая связь В—Е или С—Е или трехцентровая связь ВЕВ. Раскрытие последней и образование связи В—Е или С—Е приводит к частичному замыканию *нидо*-структур. Перенос электронов на окислитель завершает замыкание структуры (рис. 6, г, д, е). Очевидно, что направление окислительных перегруппировок определяется направлением электрофильной атаки и может не совпадать по координате с обратным процессом раскрытия структуры под действием восстановителя или нуклеофильного агента.

К окислительным перегруппировкам можно отнести многочисленные реакции превращения нейтральных *нидо*-карборанов в *клозо*-карбораны при пиролизе. Эта реакция используется при получении всех низших и средних карборанов C₂B_nH_{n+2}.

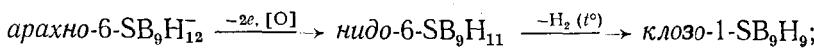


Вследствие радикального характера пиролиза часто протекают реакции диспропорционирования и сшивания полизидрических молекул. Внутримолекулярное окисление (замыкание) протекает также при элиминировании галогенид-аниона из (B)-Hal-C₂B₁₀H₁₁²⁻ ¹²⁸:

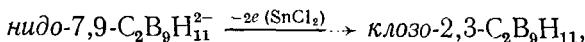


В зависимости от распределения электронной плотности в открытой грани полизидрической молекулы реакции с электрофильными агентами могут протекать неоднозначно, и окислительная перегруппировка приводит к различным продуктам.

Примерами окислительных перегруппировок открытых полизидрических соединений являются: замыкание тиоборанов при окислении и пиролизе ¹²⁹:



образование *клозо*-2,3-C₂B₉H₁₁ при окислении *нидо*-7,9-C₂B₉H₁₁²⁻ хлористым оловом ¹¹⁴:



а также окислительные перегруппировки дианионов карборана (12) и их производных.

Характерной особенностью окислительных перегруппировок дианионов $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ является то, что они приводят к изомерам икосаэдрического карборана(12), не совпадающим в общем случае с исходными. Например, окисление дианионов как из 1,2-, так и из 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ приводит исключительно к 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ ⁸³, а дианион из 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ дает только 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ ^{130, 131}. Окисление дианионов ряда С-производных *n*-карборана в зависимости от типа и числа заместителей дает наряду с *m*-также и производные *o*-изомера^{11, 75, 132, 133}. На направление перегруппировок значительное влияние оказывают заместители в карборановом ядре. Окислительная перегруппировка дианиона из 2-Hal-1,12- $C_2B_{10}H_{11}$ приводит к смеси всех возможных изомеров (В)-Hal-1,7- $C_2B_{10}H_{11}$ и незамещенным 1,12- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$. В аналогичных условиях из 9-Hal-1,7- $C_2B_{10}H_{11}$ образуются главным образом 10-Hal- и 3-NH₂- $C_2B_{10}H_{12}$ наряду с 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ ¹³⁰. В ряде случаев влияние заместителя оказывается столь большим, что меняется направление перегруппировок, например, при окислении дианиона из 1-CH₂Hal-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ наряду с производными 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ образуются производные 1,7-изомера¹³⁴.

Таким образом, совокупность экспериментальных фактов указывает на влияние заместителя на направление не только окислительных, но и восстановительных перегруппировок и на протекание перегруппировок в самих дианионах.

Окислительные перегруппировки *нидо*-металлокарборанов приводят, как и следовало ожидать, к замыканию полизэдра¹³⁵.

V. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

1. Перегруппировки замкнутых полизэдрических систем

Перегруппировки замкнутых полизэдрических молекул протекают в широком интервале температур. Например, анионы $B_2H_8^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-}$ и $CB_{11}H_{11}^-$ перегруппировываются настолько быстро, что наблюдается усреднение характеристик спектра ЯМР ¹¹B этих соединений в растворах при комнатной температуре и ниже. С другой стороны, изомеризация 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ в 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ происходит лишь при температуре выше 500°. Мы уже отмечали, что в процессе ряда термических перегруппировок может происходить переход электрона между граничными занятymi и незанятыми МО и это определяет протекание данной реакции. Возбуждение электрона в данном случае связано, по-видимому, со значительным сближением уровней ВЗО и НВО при деформации молекулы в результате колебательного движения или соударения молекул. В предельном случае в переходном состоянии возможно вырождение электронного состояния молекулы. Поскольку возбуждение электрона, согласно эффекту Яна — Теллера, стереохимически эквивалентно присоединению одного или двух электронов, деформированная молекула в большей или меньшей степени может стабилизироваться в открытом состоянии. Возможность легких структурных перестроек возбужденной молекулы и замыкание полизэдра в направлении, не совпадающем с направлением раскрытия, приводят к изомеризации исходной молекулы. Основой для альтернативной модели механизма термических перегруппировок являются известные представления о протекании синхронных (согласованных) реакций. При отсутствии запретов по симметрии энергия системы в этом случае меняется плавно вдоль координаты реакции и не требуется сближения уровней энергии ВЗО и НВО.

Очевидно, что из всех возможных деформаций исходной молекулы, приводящих к конечному продукту, реализовываться будут те, которые

согласуются с симметрией молекулы, минимальны по величине и имеют наименьшие силовые постоянные. Таким образом, при рассмотрении механизмов термических перегруппировок перспективно использование эффекта Яна — Теллера второго порядка, который накладывает определенные ограничения по симметрии на «мягкие» деформации. В соответствии с этим эффектом деформация не должна быть полносимметричной и ее представление должно входить в произведение представлений граничных МО (см. гл. III).

При достижении системой равновесия преобладать в распределении изомеров будет термодинамически наиболее стабильный изомер. В ряду карборанов тенденцией, определяющей направление перегруппировки, является стремление атомов углерода занять положения, в которых их избыточный положительный заряд максимально компенсирован и молекула имеет наибольшую симметрию. Это определяет большую устойчивость изомеров, в которых атомы углерода максимально удалены друг от друга и имеют минимально возможное координационное число^{2, 136}.

Тригональная бипирамида. $C_2B_3H_5$ Дикарба-клизо-пентaborан(5) имеет структуру тригональной бипирамиды. В этой структуре возможно существование трех изомеров положения атомов углерода в молекуле. Термодинамическая стабильность этих изомеров, согласно расчету по методу МО, уменьшается в ряду $1,5 \rightarrow 1,2 \rightarrow 2,3-C_2B_3H_5$ ²⁰. Из двух известных изомеров 1,5- и 1,2- $C_2B_3H_5$ 1,2-изомер получен только в виде 2,3-диметильного производного $2,3-Me_3-1,2-C_2B_3H_5$. Последнее не перегруппировывается в 1,5-изомер; и это послужило основанием для предположения, что оно стабилизировано за счет наличия метильных заместителей^{3, 137}. Тот факт, что 1,5- $C_2B_3H_5$ образуется в реакции диборана или пертаборана(9) с ацетиленом или при пиролизе *нидо*-карборана $2,3-C_2B_4H_8$, в котором атомы углерода занимают соседнее положение, свидетельствует о промежуточном образовании изомеров $C_2B_3H_5$ с соседним расположением атомов углерода, т. е. 1,2- и (или) 2,3- $C_2B_3H_5$. В условиях реакции они быстро изомеризуются в термодинамически более устойчивой 1,5-изомере¹³⁷.

Механизм перегруппировок в рассматриваемых системах не изучался. Возможный механизм заключается в перестройке ромбовидного фрагмента, построенного из двух треугольных граней, в квадрат и затем замыкания структуры с образованием вновь ромбовидного фрагмента, в котором атомы углерода разделены атомами бора — *dsd*-механизм (рис. 14, а)³.

Октаэдр. $C_2B_4H_6$. Примером перегруппировки октаэдрической молекулы является изомеризация 1,2- $C_2B_4H_6$ в 1,6-изомер, которая протекает при 250° ¹³⁸. Расчеты свидетельствуют, что 1,6-изомер стабильнее 1,2-изомера на 15 ккал/моль¹³⁹; это согласуется с направлением изомеризации. Расчетным путем по методу МО Липскомб и сотр.³⁶ установлено, что перегруппировка протекает через промежуточное образование соединения со структурой искаженной тригональной призмы (рис. 14, б). Механизмы, основанные на образовании в переходном состоянии молекулы со структурой неискаженной тригональной призмы или на раскрытии клизо-молекулы в *нидо*-структуре, т. е. пентагональную пирамиду, исключаются, так как требуют больших энергий активации^{35, 36}.

Пентагональная бипирамида. $C_2B_5H_7$. Из четырех возможных изомеров $C_2B_5H_7$ в настоящее время получены два: 2,3- $C_2B_5H_7$ ^{62, 122} и 2,4- $C_2B_5H_7$ ¹²³. Перегруппировки этого типа полиэдра в ряду незамещенных карборанов не наблюдались, хотя 2,4-изомер, по-видимому, должен быть более стабилен. Липскомб³ предложил двухстадийный механизм

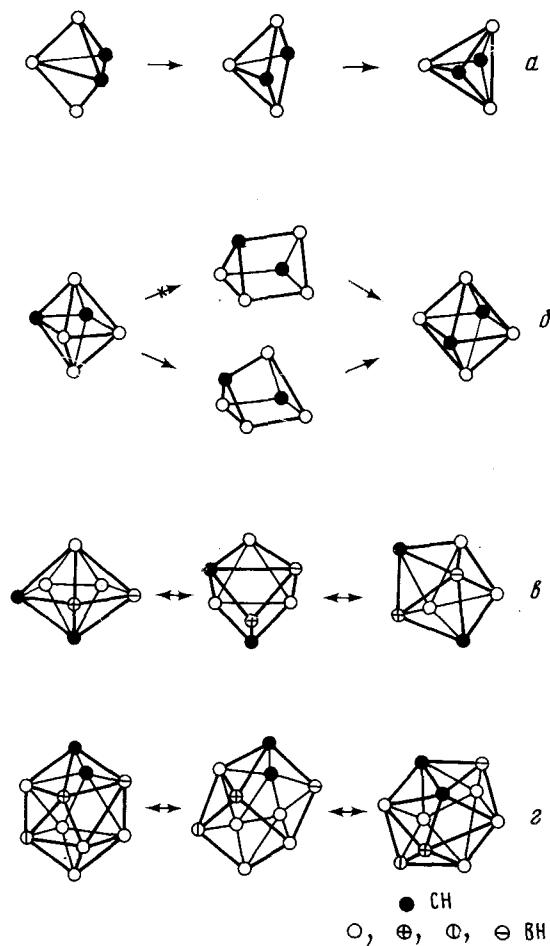


Рис. 14. Предполагаемые механизмы термических перегруппировок *клозо*-карборанов со структурами: *а* — тригональной бипирамиды, *б* — октаэдра, *в* — пентагональной бипирамиды, *г* — двухвершинной квадратной антипризмы. Для наглядности перегруппировок атомы бора в структурах *в* и *г* имеют различную маркировку

возможной перегруппировки 2,3-изомера в $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$, заключающейся в последовательном использовании *dsd*-модели (рис. 14, *в*) (см. также стр. 275).

Додекаэдр. $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$. $\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$. $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$. Для этого типа полиэдрических систем была отмечена возможность протекания легких структурных перестроек атомов каркаса¹⁴⁰. В случае аниона $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$ методом спектроскопии ЯМР ^{11}B изучено влияние растворителей, противоионов и температуры на характер динамических процессов в системе¹⁴¹. В спектре ЯМР ^{11}B в малополярных растворителях при температуре ниже 10° имеется три сигнала с относительной интенсивностью 2 : 4 : 2. При переходе к сильнонаполярным растворителям или при повышении температуры спектр постепенно трансформируется, и при 46° в 1,2-диметоксиэтане в нем имеется лишь один сигнал. Эти данные, по мнению авторов^{141, 142}, свидетельствуют о том, что $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$ в растворе имеет структуру не додекаэдра, а двухвершинной тригональной призмы (малополярные разво-

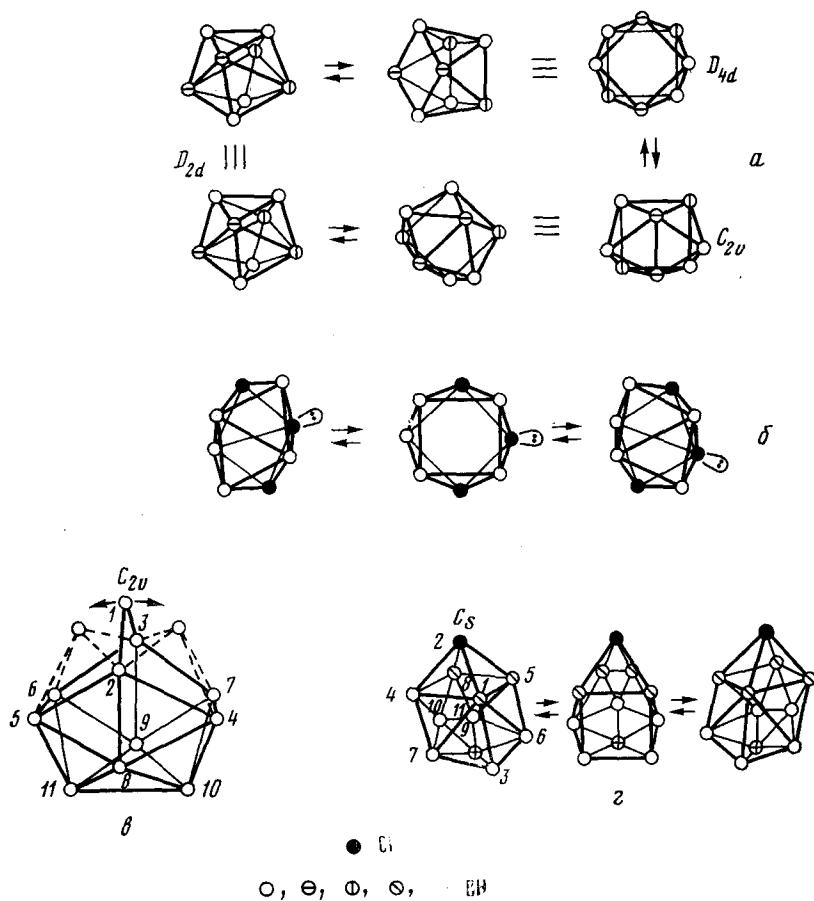


Рис. 15. Предполагаемые механизмы динамических перегруппировок некоторых замкнутых полиэдрических соединений: *а* — $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$; *б* — $\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$; *в* — $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$; *г* — $\text{CB}_{10}\text{H}_{11}^{-}$. Для наглядности перегруппировок атомы бора в структурах *а* и *г* имеют различную маркировку

рители, низкая температура) или квадратной антипризмы (полярные растворители, повышенная температура) (рис. 15, *а*). По нашему мнению, такая интерпретация спектральных данных недостаточно обоснована. Например, непонятно допущение авторов¹⁴¹, что в условиях равновесия между предполагаемыми структурами двухвершинной тригональной призмы и квадратной антипризмы изменение температуры может привести к полному переходу одной полиэдрической формы в другую. Несомненным является тот факт, что для данной системы характерны быстрые перестройки полиэдрической молекулы — динамические процессы.

$\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$. Трикарба-*клозо*-октаборан (7) является вторым примером существования быстрых перегруппировок каркаса восьмиатомной полиэдрической молекулы. В спектре ЯМР ^{11}B этого соединения имеются три сигнала с относительной интенсивностью 2:2:1, а в спектре ПМР — три квадруплета протонов, связанных с атомами бора, и сигнал протонов связи С—Н с относительной интенсивностью 5:2. Для объяснения спектральных данных авторы¹⁴³ предполагают существование динамических перегруппировок молекулы со структурой додекаэдра через переходное состояние, имеющее структуру квадратной антипризмы (рис. 15, *б*).

Можно предположить, что причиной столь легких перегруппировок в рассматриваемых соединениях является либо вырождение основного состояния молекул, либо небольшая величина энергетической щели между ВЗО и НВО и в соответствии с эффектами Яна — Теллера конфигурационная неустойчивость молекул.

$C_2B_6H_8$. Для дикарба-клизо-октаборана (8) получен лишь один изомер — 1,7- $C_2B_6H_8$, который, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет структуру додекаэдра (D_{2d} -симметрия). Хотя в спектре ЯМР ^{11}B 1,7- $C_2B_6H_8$ имеются только два сигнала с относительной интенсивностью 4 : 2, авторы^{58, 142} предполагают, что для данного соединения отсутствуют какие-либо динамические перестройки каркаса молекулы, и наличие сигнала с относительной интенсивностью 4 обусловлено случайным наложением двух сигналов с относительной интенсивностью 2 : 2.

Двухвершинная квадратная антипризма. $C_2B_8H_{10}$. В настоящее время из семи возможных изомеров дикарба-клизо-декаборана (10) известно три: 1,2-, 1,6- и 1,10- $C_2B_8H_{10}$. Устойчивость этих изомеров, как и следовало ожидать, увеличивается в ряду 1,2- < 1,6- < 1,10- $C_2B_8H_{10}$. Соединения 1,2- и 1,6- $C_2B_8H_{10}$ нацело изомеризуются в 1,10-изомер при нагревании до 300^С^{58, 88}. Предложенный механизм перегруппировок основан на *dsd*-модели и требует нескольких последовательных стадий (рис. 14, *г*)³.

Октадекаэдр. $B_{11}H_{11}^{2-}$. $CB_{10}H_{11}^-$. $C_2B_9H_{11}$. Перегруппировки полиэдрических соединений, имеющих структуру октадекаэдра, так же, как и в случае додекаэдра, протекают очень легко.

$B_{11}H_{11}^{2-}$. В спектре ЯМР ^{11}B клизо-ундекабората (2—) имеется только один сигнал¹⁴⁴, причем характер спектра не зависит от используемого растворителя и температуры¹⁴⁵. Понижение температуры вызывает лишь уширение сигнала в спектре, обусловленное, по-видимому, повышением вязкости раствора. Аналогичные данные получены для $B_{11}H_7Br_4^{2-}$. В спектре ЯМР ^{11}B этого соединения имеются два сигнала относительной интенсивности 4 : 7, вызванные замещенными и незамещенными атомами бора. Полученные данные были объяснены Толпином и Липском¹⁴⁵, предположившими, что в растворе эти ионы быстро перегруппировываются через переходное состояние со структурой 11-вершинного фрагмента икосаэдра (рис. 15, *в*).

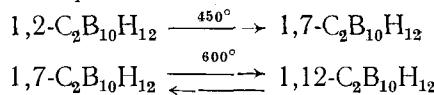
$CB_{10}H_{11}^-$. Другой механизм перегруппировки молекул, имеющих структуру октадекаэдра, предложен¹⁴⁶ в случае исследования монокарба-клизо-ундекабората (1—). В основе этого механизма лежит *dsd*-модель. Спектр ЯМР ^{11}B соединения характеризуется тремя сигналами с относительной интенсивностью 1 : 5 : 4, что объясняется быстро протекающей перегруппировкой (рис. 15, *г*). В результате атомы бора в положениях 1, 4, 5 и 8, а также в положениях 3, 6, 7, 10 и 11 оказываются неразличимы в спектре, и атом B(9) дает сигнал единичной интенсивности¹⁴⁶. Следует отметить, что оба рассмотренных механизма в равной степени объясняют наблюдаемые спектры ЯМР ^{11}B для $B_{11}H_{11}^{2-}$ и $CB_{10}H_{11}^-$.

Динамические процессы в $CB_{10}H_{11}^-$ и $B_{11}H_{11}^{2-}$, как и в случае $B_8H_8^{2-}$, вызваны, по-видимому, вырождением основного состояния или близостью граничных орбиталей молекулы. Отсутствие данных по энергии и симметрии МО этих соединений не позволяет в настоящее время отдать предпочтение одному из двух предложенных механизмов перегруппировок. Однако если деформация, приводящая к раскрытию $B_{11}H_{11}^{2-}$ (C_{2v}) и $CB_{10}H_{11}^-$ (C_s), имеет симметрию B_2 и A'' соответственно, то деформация, характеризующая *dsd*-модель, не соответствует ни одному

из возможных нормальных колебаний рассматриваемых молекул. Это в предположении, что необходимая для перегруппировки молекулы энергия возбуждения распределяется по нормальным колебательным степеням свободы и деформация в направлении мягкой колебательной моды приводит к перегруппировке, все же позволяет нам считать механизм «раскрытия — замыкания» в случае перегруппировок $B_{11}H_{11}^{2-}$ и $CB_{10}H_{11}^-$ более вероятным⁶³.

2,3- $C_2B_9H_{11}$. 2,3-Дикарбинон-ундекаборан(11) является единственным полученным в настоящее время из 20 возможных изомеров и теоретически наиболее устойчив. Этот карборан образуется как из 7,9- $C_2B_9H_{13}$, так и из 7,8- $C_2B_9H_{13}$, в котором атомы углерода имеют соседнее расположение⁵⁸. В последнем случае образующийся на первой стадии $C_2B_9H_{11}$, по-видимому, также должен иметь соседнее расположение атомов углерода, возможно 2,4- $C_2B_9H_{11}$. Его быстрая изомеризация в 2,3-изомер согласуется с легкостью перегруппировок молекул со структурой откаಡаэдра.

Икосаэдр. $C_2B_{10}H_{12}$, $CHPB_{10}H_{10}$. Термическим перегруппировкам карборанов(12) и их производных посвящено большое число работ. Было установлено, что термодинамическая устойчивость изомеров $C_2B_{10}H_{12}$ увеличивается в ряду 1,2- $< 1,7 \leq 1,12$ - $C_2B_{10}H_{12}$, и при $\sim 450^\circ$ о-изомер нацело изомеризуется в *m*-изомер¹⁴⁷⁻¹⁵¹. При более высокой температуре ($\sim 600^\circ$ и выше) образуется *n*-изомер¹⁵², причем между *m*- и *n*-карбораном (12) устанавливается равновесие¹⁵³.



Введение объемных заместителей в икосаэдрическую молекулу в ряде случаев приводило к значительному облегчению перегруппировок¹⁵⁴.

В результате систематических исследований перегруппировок изомеров карборанов(12) и их В-галогенпроизводных, а также других икосаэдрических гетероборанов предложено шесть различных механизмов, объясняющих образование продуктов перегруппировки (рис. 16). Механизм перегруппировки, включающий кубооктаэдрическое переходное состояние (рис. 16, *a*), объясняет образование 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ из 1,2-изомера, но не может объяснить образования 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ ^{3, 34, 155, 156}. Механизм, основанный также на кубооктаэдрическом переходном состоянии, но модифицированный допущением возможности вращения треугольных граней в последнем (рис. 16, *b*), объясняет образование 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$, а также состав изомерной смеси, образующейся при перегруппировке 9-Br-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ ¹⁵⁷ и 9-Cl-1,7- $C_2B_{10}H_{11}$ ¹⁵⁸. В другой модификации *dsd*-механизма предполагается вращение четырехугольных граней в переходном состоянии (рис. 16, *c*). Этот механизм предложен как один из возможных механизмов, объясняющий перегруппировку в ряду фосфакарборанов⁵. Два следующих механизма включают вращение треугольных граней (рис. 16, *d*) и пентагональных пирамидальных фрагментов (рис. 16, *e*) в основном икосаэдрическом состоянии^{6, 7}. Эти механизмы также объясняют образование 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$, а механизму, основанному на вращении пентагональных пирамид, отдается предпочтение в случае перегруппировки В-галогенфосфакарборанов⁵. Таким образом, по мнению авторов⁵, механизм перегруппировок икосаэдрических молекул должен изменяться при переходе от карборановой системы $C_2B_{10}H_{12}$ к гетерокарборановой $CHPB_{10}H_{10}$.

Вонг и Липскомб⁵ предложили механизм перегруппировок икосаэдрических молекул, который принципиально отличается от рассмотрен-

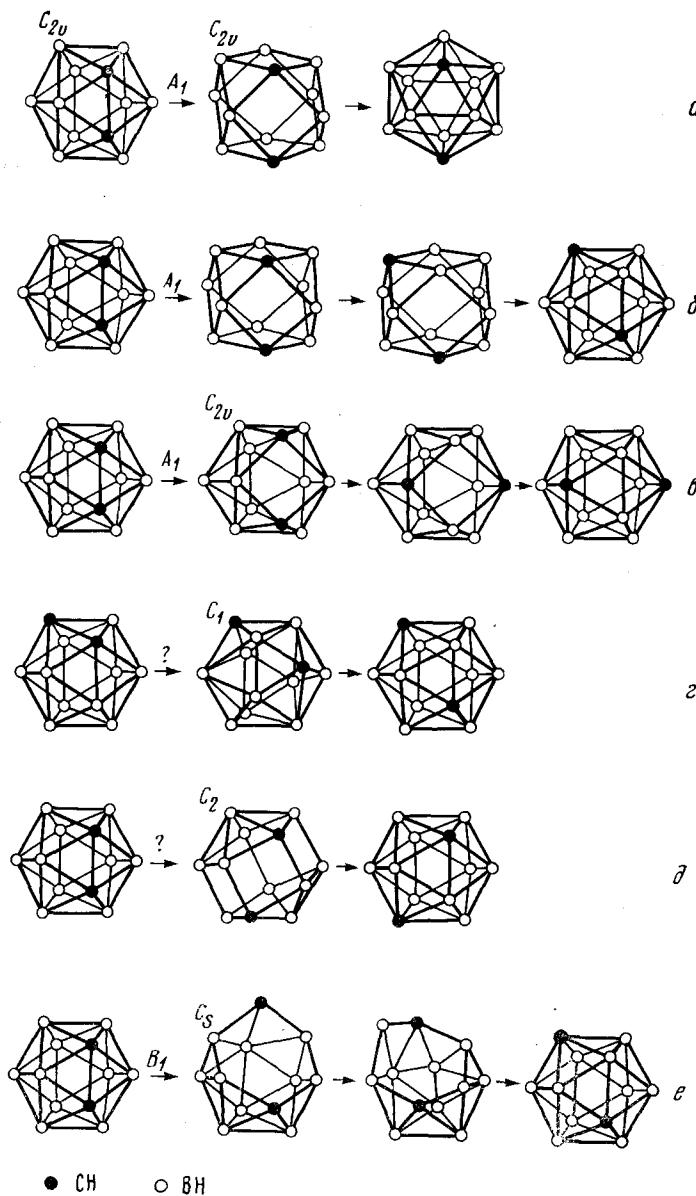


Рис. 16. Предполагаемые механизмы перегруппировок в ряду икосаэдрических карборанов

ных выше. Этот механизм заключается в раскрытии икосаэдрической *клоzo-структуры* в *нидо-структуре*, являющуюся фрагментом 13-вершинного полиэдра; обратное замыкание полиэдра в других направлениях приводит к образованию различных изомерных продуктов (рис. 16, e). На том основании, что этот механизм предсказывал получение некоторых изомеров, образование которых в ряду фосфакарборанов не наблюдалось экспериментально, авторы⁵ отдали предпочтение механизму вращения пентагональных пирамидальных фрагментов. Однако очевидно, что без наложения граничных условий механизм «раскрытия — за-

мыкания», являясь одним из наиболее общих, будет предсказывать образование всех возможных изомеров.

Выше уже отмечалось, что механизмы, включающие кубооктаэдрическое переходное состояние, не отвечают требованиям симметрии «мягких» деформаций. Действительно, если рассматривать молекулы 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ с симметрией C_{2v} , деформация, приводящая к кубооктаэдрическому переходному состоянию, имеет симметрию A_1 , т. е. полносимметрична (рис. 16, *a*, *b*, *v*). Исходя из симметрии правильного икосаэдра I_h (B_{12} , H_{12}^{2-}), также можно сделать вывод, что этот механизм, а также механизм, основанный на вращении пентагональных фрагментов, маловероятны, так как прямое произведение представлений граничных орбиталей $B_{12}H_{12}^{2-}$, имеющих симметрию G_u в случае ВЗО и G_g для НВО^{14, 18}, равно $A_u + F_{1u} + F_{2u} + G_u + H_u$, т. е. включает только антисимметричные относительно операции инверсии представления. Рассматриваемые деформации, напротив, симметричны относительно инверсии (рис. 16, *a*, *d*), и, следовательно, их представления не могут входить в рассматриваемое произведение. Механизмы, включающие вращение отдельных фрагментов икосаэдрической молекулы (рис. 16, *e*, *d*), также маловероятны, так как в молекулах с рассматриваемой симметрией нет нормальных колебаний, соответствующих необходимым деформациям. Кроме того, рассмотренные выше механизмы требуют значительных по величине смещений многих атомов. С другой стороны, деформация, приводящая к раскрытию молекулы (рис. 16, *e*), имеет симметрию B_1 , если исходить из симметрии C_{2v} для 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$, и минимальна по величине.

2. Перегруппировки открытых полиэдрических молекул

Как уже упоминалось, *нидо*-соединения по своей структуре являются n -вершинными фрагментами $n+1$ -вершинного замкнутого полиэдра и характеризуются наличием четырех-, пяти- или шестиугольной грани. Нейтральные полиэдрические *нидо*-соединения характеризуются также наличием в открытой грани мостиковых атомов водорода*, что определяет их термическую неустойчивость — при нагревании *нидо*-карбораны разлагаются с выделением водорода и образуют клозо-карбораны (см. стр. 260). Термические перегруппировки *нидо*-карборанов наблюдались лишь в случае соответствующих анионов. Из возможных конформеров при термоизомеризации стабильными оказываются молекулы, содержащие в открытой грани максимально возможное число атомов. Относительная термодинамическая стабильность изомеров положения гетероатомов в молекуле, как уже отмечалось, определяется возможностью компенсировать их избыточный заряд. В соответствии с этим в термодинамически более устойчивых *нидо*-карборанах атомы углерода, как правило, расположены в открытой грани.

Тетраональная пирамида. $C_2B_3H_7$. Отличительной чертой известного изомера дикарба-*нидо*-пентаборана (7) 1,2- $C_2B_3H_7$ является то, что только один атом углерода расположен в открытой грани молекулы, а второй занимает вершинное положение (рис. 17, *a*)¹⁵⁹. Устойчивость именно этого изомера объясняется наличием двух мостиковых атомов водорода. Если бы оба атома углерода находились в открытой четырехугольной грани, то вследствие необходимости образования при этом мостика

* В соответствии с принципом изоэлектронности определенные *нидо*-соединения, например *нидо*-карбораны $C_4B_{n-4}H_n$, не заряжены и не имеют мостиковых атомов водорода.

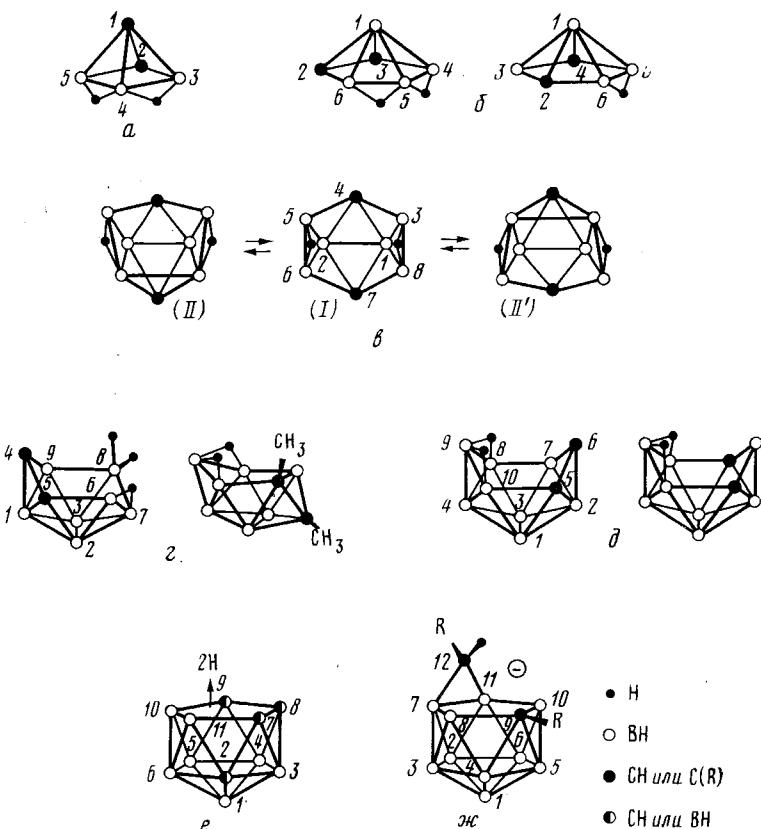


Рис. 17. Структуры нидо-карборанов: *а* — $1,2\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_7$; *б* — $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ и $2,4\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_7^-$; *в* — $4,7\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$; *г* — $4,5\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}$ и $6,7\text{-Me}_2\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$; *д* — $5,6\text{-}$ и $5,7\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$; *е* — $7,8\text{-}$, $7,9\text{-}$, $2,7\text{-}$, $2,8\text{-}$ и $2,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$; *ж* — $9,12\text{-R}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)

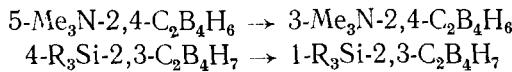
СНВ избыточный положительный заряд на атоме углерода не уменьшался бы, а увеличивался. Образование, с другой стороны, группировки BH_2 или CH_2 невыгодно из принципа устойчивости полиэдрических соединений*. Поэтому для нейтрального нидо-карборана $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ существует лишь 1,2-изомер¹⁰. В случае дианиона $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5^{2-}$, согласно расчету методом МО, молекула также должна иметь структуру тетрагональной пирамиды, причем устойчивость изомеров при этом изменяется в соответствии с общими принципами в ряду $2,4\text{-}>2,3\text{-}>1,2\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5^{2-}$. Согласно расчету, перегруппировка одного изомера в другой осуществляется в результате миграции атома открытой грани на место недостающей вершины октаэдра. Этот механизм разрешен по симметрии и энергетически выгоднее *sds* (*square—diamond—square*)-механизма, также разрешенного по симметрии¹⁰.

Пентагональная пирамида. $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_8$. Хотя известно два из трех возможных изомеров дикарба-нидо-гексаборана(8) с соседним и несоседним расположением атомов углерода в открытой пятиугольной грани — 2,3- и 2,4-изомеры** (рис. 17, б), данные о перегруппировке одного из

* Наибольшей устойчивостью отличаются полиэдрические системы, в образовании связей которых участвуют по возможности все $3p$ орбиталей атомов каркаса.

** 2,4-Изомер известен лишь в виде аниона $2,4\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_7^-$ или внутренней триметиламмониевой соли^{109, 110}.

них в другой в литературе отсутствуют. Вместе с тем наблюдались перегруппировки замещенных карборанов с сохранением положения атомов углерода^{65, 110, 111}.



Расчет свидетельствует об изменении стабильности изомерных дианионов в ряду $2,4\text{-}>2,3\text{-}>1,2\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$ ¹⁰.

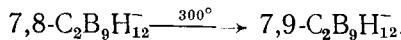
$\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$. Предполагаемая структура известного изомера дикарбино-октaborана(10) (I) приведена на рис. 17, в. Данные спектроскопии ЯМР ^{11}B и ^1H не противоречат также возможности динамических переходов между структурами (II) и (II') (рис. 17, в)¹⁶⁰.

$\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}$. Дикарба-нидо-нонаборан(11) интересен тем, что на структуру этого соединения оказывают значительное влияние заместители у атомов углерода каркаса молекулы. Так, возможное строение незамещенного карборана $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}$ (известного изомера) (рис. 17, г) характеризуется, по мнению авторов⁶², наличием в открытой шестиугольной грани двух атомов углерода в орто-положении друг к другу и лишь одного мостика ВНВ. Другой «лишний» атом водорода, по данным спектроскопии ЯМР ^{11}B , имеет σ -связь с атомом бора, образуя, таким образом, структурную единицу BH_2 . В случае наличия заместителей — метильных групп у атомов углерода, молекула, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет обычную структуру фрагмента двухвершинной квадратной антипризмы (рис. 17, г). Структурные различия и большую устойчивость диметильного производного $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}$ авторы⁶² объясняют стерическим или электронным влиянием метильных групп.

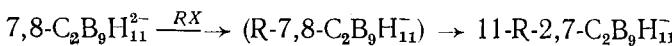
$\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$. Известно два изомера дикарба-нидо-декаборана(12) с соседним расположением атомов углерода в открытой грани — $5,6\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ ^{62, 122} и разделенных одним атомом бора — $5,7\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ ¹²³ (рис. 17, д). Термические перегруппировки изомеров $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ или их производных не отмечались.

$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$. В настоящее время известно пять изомеров дикарба-нидо-ундекаборана(13): 7,8-, 7,9-*, 2,9-, 2,8- и 2,7- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ (рис. 17, е). Эти нидо-карбораны образуются при протонировании соответствующих дикарба-нидо-ундекаборатов(1—). Три первых изомера получают при щелочном расщеплении $1,2\text{-}, 1,7\text{-}$ и $1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ¹⁶¹⁻¹⁶³, а два последних — в результате химически инициируемых термических перегруппировок, протекающих в процессе реакции алкилирования 7,8- и 7,9-дикарболли-дионов галогеналкилами^{12, 63, 64, 69}.

Хоторн и сотр.¹⁶⁴ осуществили термическую изомеризацию $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ в 7,9-изомер:

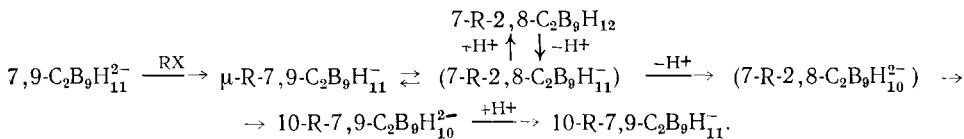


Значительно легче протекают перегруппировки дикарба-нидо-ундекаборатов при нарушении электронной структуры этих ионов в процессе химической реакции. Так, перегруппировка 7,8- в 2,7-изомер при алкилировании $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ идет настолько быстро, что промежуточно образующийся $\text{Alk-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ не удается зафиксировать даже при температуре ниже 0° ^{12, 69}:



* Нидо-карборан $7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ неустойчив вследствие невозможности образования двух мостиковых связей ВНВ в открытой грани, и охарактеризован лишь в виде соли соответствующего моноаниона — $7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ ¹⁶¹.

Строение 11-R-2,7-C₂B₉H₁₁⁻ наряду с другими методами доказано полным рентгеноструктурным исследованием соответствующего протонированного производного 11-Me-2,7-C₂B₉H₁₂¹⁶⁵. Промежуточный продукт алкилирования 7,9-C₂B₉H₁₁²⁻ μ-Alk-7,9-C₂B₉H₁₁⁻ относительно более устойчив и был обнаружен, однако не был выделен, поскольку быстро перегруппировывается при температуре выше 0°⁶⁴:



В 2,7- и 2,8-изомерах В-алкил-дикарба-нидо-ундекабората (1—) лишь один атом углерода расположен в открытой грани; другой находится в закрытой части полиэдра, и это определяет малую устойчивость таких изомеров. Направление и скорость перегруппировок производных 2,7- и 2,8-C₂B₉H₁₃ определяется тенденцией вывести оба атома углерода в открытую грань, а заместитель — в экваториальное положение при условии стереоспецифичности процесса⁶³. Так, 11-Me-2,7-C₂B₉H₁₂ относительно устойчив к перегруппировкам; моноанион 11-Me-2,7-C₂B₉H₁₁⁻ перегруппировывается в растворе при комнатной температуре в 8-Me-7,9-C₂B₉H₁₁⁻, а дикарболлид-ион 11-Me-2,7-C₂B₉H₁₂²⁻ в растворе при температуре ниже —30° (жидкий аммиак) превращается в 9-Me-7,8-C₂B₉H₁²⁻ и после протонирования дает 9-Me-7,8-C₂B₉H₁₁⁻ (рис. 18)^{12, 69}. В случае 2,8-изомера относительно устойчиво к перегруппировкам лишь неполярное соединение 7-Alk-2,8-C₂B₉H₁₂. При отрыве протона приведенное выше равновесие между μ-Alk-7,9- и 7-Alk-2,8-C₂B₉H₁₁⁻ смешено к μ-Alk-7,9-C₂B₉H₁₁⁻, но в целом перегруппировка протекает в сторону 10-Alk-7,9-C₂B₉H₁₁⁻. Мы предполагаем, что конечный продукт образуется в результате отрыва протона от 7-Alk-2,8-C₂B₉H₁₁⁻ молекулой растворителя или второй молекулой реагента; перегруппировку, как и в случае изомеризации 11-Alk-2,7-C₂B₉H₁₁⁻ в 9-Alk-7,8-C₂B₉H₁₁⁻ (рис. 18), претерпевает дианион 7-Alk-2,8-C₂B₉H₁₀²⁻, давая 10-Alk-7,9-C₂B₉H₁₀²⁻. Последний при протонировании образует 10-Alk-7,9-C₂B₉H₁₁⁻⁶³.

Рассмотренные выше перегруппировки 7,8- и 7,9-изомеров в 2,7- и 2,8-дикарба-нидо-ундекабораты (1—) в процессе реакции с электрофильными агентами облегчены нарушением делокализации электронов открытой грани дикарболлид-ионов и аксиальной ориентацией заместителя при образовании «π», а затем и «σ-комплексов»¹². Можно выделить две стадии в этих реакциях: первая — присоединение электрофильтного агента к дикарболлид-иону (активация системы) и вторая — термическая перегруппировка образовавшегося дикарба-нидо-ундекабората с аксиально-ориентированной алкильной группой. Энергетически химическая активация, по-видимому, соизмерима с термической, и поэтому в целом рассматриваемые перегруппировки протекают при более низких температурах.

Производные C₂B₁₀H₁₄. Нейтральные изомеры нидо-карборана C₂B₁₀H₁₄ вследствие их малой устойчивости не получены. Относительно устойчивыми являются анионы этого карборана: дианионы, образующиеся при присоединении двух электронов к изомерам клозо-C₂B₁₀H₁₂, и моноанионы, получаемые при протонировании дианионов. Выше уже отмечалось, что дианионы C₂B₁₀H₁₂²⁻, по-видимому, не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой наборы динамических

структур, в основе которых лежит открытая структура фрагмента 13-вершинного полиэдра. Перегруппировки дианионов определяются, с одной стороны, динамическими процессами типа изменения положения вершины, приподнятой над плоскостью открытой грани, как, например, в комплексе карборанового лиганда $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ с кобальтом (см. рис. 20, δ)¹⁶⁶, а с другой — миграцией одного из атомов открытой грани на место недостающей вершины полиэдра. Таким типом перегруппировок объясняются переходы между различными наборами динамических структур, например, при изомеризации дианионов из *o*-, *m*-, *n*-карборанов(12) и их производных (рис. 10). Возможен также процесс «замыкания — раскрытия» полиэдрической системы.

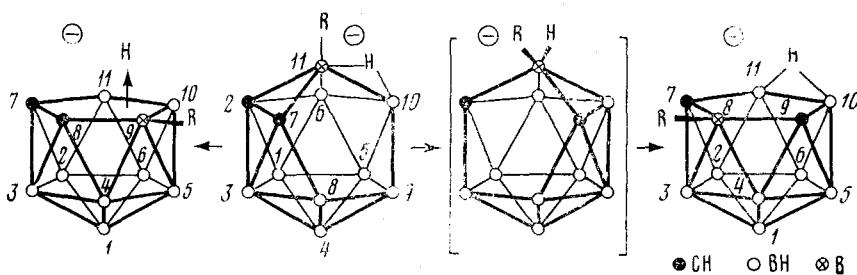
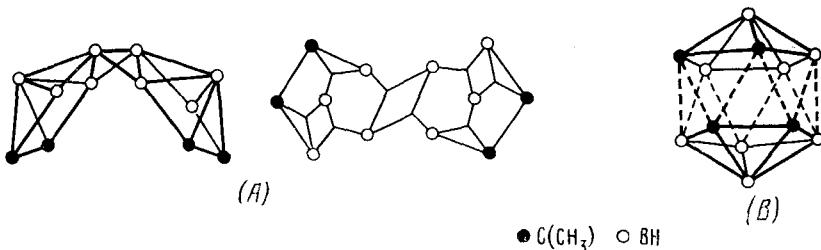
Протонирование дианионов $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ и их производных приводит к фиксации открытой грани, и моноанионы можно выделить в виде индивидуальных соединений. При нагревании до 100° один из выделенных изомеров количественно переходит в другой^{76, 77}. В зависимости от направления электрофильной атаки протоном открытая структура дианионов должна в целом сохраняться, если протон занимает мостиковое BNH-положение, или замыкаться в большей или меньшей степени при образовании σ -связи B—H или C—H². Последний процесс происходит в результате перехода пары электронов с орбитали, связывающей атомы каркаса молекулы, на внешнюю σ -связь. Подобное замыкание доказано рентгеноструктурным исследованием одного из изомеров, C,C' -Me₂- и C,C' -Ph₂- $C_2B_{10}H_{11}^{-}$, которые характеризуются наличием структурной единицы $C\begin{smallmatrix} R \\ \swarrow \\ H \end{smallmatrix}$ (рис. 17, ж)^{167, 168}.

Замыкание структуры дианиона происходит также при действии других электрофильных агентов. Например, алкилирование аминированного дианиона из 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ протекает по атому бора, и при миграции последнего с заместителем в переходном состоянии, очевидно, происходит выброс гидрид-иона (его окисление) от атома бора с алкильной группой; молекула замыкается в *клозо*-2-NH₂-6-Alk-1,7- $C_2B_{10}H_{10}^{169-172}$. Такое направление реакции, по-видимому, обусловлено повышенной гидридной подвижностью атома водорода, связанного с мигрирующим атомом бора, несущего заместитель.

$Me_4C_4B_8H_8$. Значительный интерес как в теоретическом, так и в практическом плане представляет собой синтез стабильного четырехуглеродного карборана $Me_4C_4B_8H_8$, изоэлектронного дианионам $C_2B_{10}H_{12}^{173-175}$. В растворах $Me_4C_4B_8H_8$ существует в двух равновесных изомерных формах A и B:

$$A \rightleftharpoons B, K = [B]/[A] = 0,5.$$

При удалении растворителя равновесие нацело смешается к изомеру A. Спектр ЯМР ^{11}B изомера A характеризуется четырьмя сигналами одинаковой интенсивности, лежащих в широком диапазоне частот. В спектре ПМР имеется два сигнала протонов метильных групп одинаковой интенсивности. Предполагаемая геометрическая и валентная структура изомера(A) приведена на рис. 19¹⁷⁴. Соединение (B) характеризуется более компактным спектром ЯМР ^{11}B , в котором имеется два сигнала относительной интенсивности 6 : 2. Спектр ПМР этого изомера содержит, так же как и спектр изомера(A), два сигнала, причем при 40° наблюдается их слияние в один узкий сигнал. На основании этих данных авторы¹⁷³⁻¹⁷⁵ предложили в случае изомера(B) структуру несколько искаженного икосаэдра, предложив для объяснения спектральных данных возможность вращения пентагональных пирамидальных фрагментов (рис. 19). Выше мы уже обсуждали этот механизм перегруппи-

Рис. 18. Возможные направления перегруппировок $11\text{-R-2,7-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ ($\text{R}=\text{Alk}$)Рис. 19. Предполагаемые структуры изомеров четырехуглеродного карборана $\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$.

ровок икосаэдрических молекул в терминах соответствия симметрии «мягких» деформаций и симметрии МО и пришли к выводу о его малой вероятности (см. стр. 268). Исходя из правила Уэйда, можно ожидать, что для изомеров $\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ более вероятной является *нидо*-структура фрагмента 13-вершинного полиэдра с четырьмя атомами углерода в открытой грани. При этом следует учитывать также возможность определенной деформации открытой грани молекулы, связанной, например, с ее сужением. В результате такой деформации избыточный заряд на атомах углерода мог бы быть компенсирован в большей степени. Взаимные перегруппировки изомеров $\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ могут протекать либо через переходное состояние, близкое по структуре к икосаэдру, либо в результате последовательных миграций атомов открытой грани на место недостающей вершины полиэдра.

3. Перегруппировки металлокарборанов и металлоборанов

Термические перегруппировки металлокарборанов и металлоборанов характеризуются рядом особенностей, не свойственных, например, карборанам, и поэтому рассматриваются здесь отдельно.

Хоторн и сотр.^{176–178}, изучая перегруппировки металлокарборанов с числом атомов бора от 6 до 10 и атомов кобальта от 1 до 3, вывели следующие эмпирические правила, определяющие направление перегруппировок: а) атом кобальта мигрирует в вершину с наибольшим координационным числом и в дальнейшем сохраняет это положение; б) атомы углерода в каркасе не сближаются; в) углерод необратимо мигрирует в вершину с наименьшим координационным числом; г) атом углерода имеет тенденцию мигрировать от атома кобальта, если выполнены правила «б» и «в».

Граймс и сотр.^{179–181} в целом подтвердили справедливость этих правил для металлокарборанов с числом атомов бора от 3 до 5, отметив при этом ряд особенностей. Так, в процессе перегруппировки

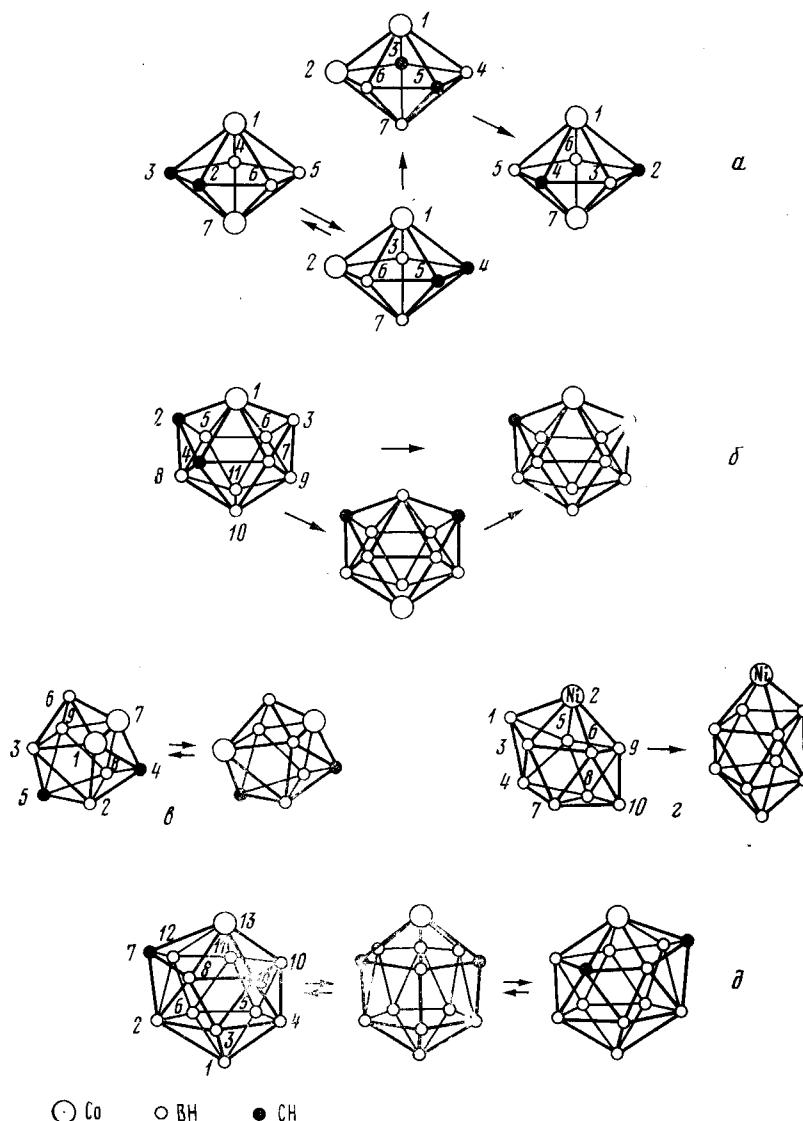


Рис. 20. Термические перегруппировки некоторых металлокарборанов: а — $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$; б — $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$; в — $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$; г — $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiB}_9\text{H}_9^-$; д — $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Лиганды C_2H_5 на рисунке не приведены

1,7,2,3- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ последовательно образуются 1,2,4,5- и 1,2,3,5- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$, в которых атом кобальта занимает положение с меньшим координационным числом (к. ч.), и только при более высокой температуре происходит перегруппировка, в результате которой кобальт вновь занимает положение с наибольшим к. ч. (рис. 20, а)¹⁷⁹. Промежуточное образование изомера металлокарборана, в котором кобальт имеет меньшее к. ч., отмечено также при изомеризации 1- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -1-Co-2,4- $\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (рис. 20, б)¹⁸⁰. Эти примеры свидетельствуют о постадийном протекании многих перегруппировок металлокарборанов. Вопрос о механизме перегруппировок в большинстве работ не обсуждается из-за недостатка экспериментальных данных. Возможным является механизм,

основанный на *dsd*-модели. Миллер и Граймс¹⁷⁹ в случае перегруппировки $1,7,2,3-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ (рис. 20, *a*) отдают предпочтение механизму вращения треугольных граней полиэдра, справедливо отмечая, что этот процесс может не являться синхронным, а быть результатом нескольких последовательных стадий, например, двух *dsd*-стадий или, что более вероятно, происходит через открытый полиэдрический интермедиат¹⁷⁹. Была отмечена также тенденция атомов кобальта образовывать Со—Со-связь, которая, однако, в ряде случаев компенсируется эффектом отталкивания циклопентадиенильных лигандов. Именно этим объясняется установление равновесия между двумя изомерами $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ (рис. 20, *b*)^{179, 181}.

Интересная перегруппировка наблюдалась для Ni-боранового комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiB}_9\text{H}_9$. В растворе при непродолжительном нагревании до 150° или при облучении УФ-светом происходит количественная изомеризация комплекса, в котором атом никеля занимал положение с большим к. ч., в комплекс с четырехкоординационным никелем (рис. 20, *c*)¹⁸². Таким образом, наряду с отмеченными закономерностями имеется, по-видимому, тенденция к образованию в результате перегруппировки более симметричной структуры, в которой возможна большая делокализация электронов.

Интересным примером конфигурационной неустойчивости молекулы металлокарборана является 13-вершинный кобальткарборан 13,7,9- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, для которого в растворе наблюдаются быстрые динамические перегруппировки между двумя энантиомерами (см. рис. 20, *d*), что проявляется в усреднении спектров ЯМР этого соединения. При понижении температуры происходит понижение скорости переходов, и при —90° спектр ЯМР ^{11}B свидетельствует об отсутствии элементов симметрии. Механизм перегруппировок основан на *dsd*-модели и включает последовательное или синхронное образование двух четырехугольных граней в переходном состоянии (рис. 20, *d*)¹⁶⁶. На положение рассматриваемого равновесия существенное влияние оказывают заместители. Так, введение к одному из атомов углерода метильной группы смешает равновесие в сторону изомера, в котором незамещенный атом углерода занимает положение с наименьшим координационным числом¹⁷⁶.

В целом при обсуждении механизмов перегруппировок металлокарборанов и металлоборанов, так же как в случае других полиэдрических систем, важно учитывать симметрию молекулы.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматривая перегруппировки полиэдрических молекул, мы прежде всего стремились особенности химического поведения соединений представить как характерные свойства карборанов, гидридов бора и гетероборанов, т. е. рассмотреть их как проявления особенностей электронного строения полиэдрических соединений бора. Используемые нами теоретические модели, такие, как модель протекания электрофильных реакций по двухцентровым связям, а нуклеофильных по трехцентровым, могут быть полезны лишь в том случае, если четко представлять себе границы их применимости. Последние в свою очередь зависят от корректности в каждом конкретном случае таких понятий, как локализованные двух-, трех- и многоцентровые связи. Важное значение имеют также их энергетические характеристики. Мы полагаем, что при качественном рассмотрении применяемые модели вполне оправдывают себя.

Наличие элементов симметрии в молекулах и ионах полиэдрических соединений бора и, следовательно, симметричность электронного гамильтонiana позволяет существенно упростить выбор возможных на-

правлений и механизмов многих реакций и прежде всего их термических перегруппировок. В ряде случаев для этого достаточно рассмотреть симметрию исходной молекулы и симметрию деформации, характеризующую данный механизм перегруппировки. В более общем случае требуется знание симметрии МО, их энергии и заселенности, а также типов нормальных смещений, возможных в данной молекуле или ионе.

В целом использование таких фундаментальных концепций, как проекция реакций в результате взаимодействия связывающих и разрывающих орбиталей реагентов и решающей роли энергии и симметрии граничных орбиталей реагентов и переходного состояния в направлении реакции, представляется нам наиболее перспективным при качественном рассмотрении химических свойств полизадрических соединений бора.

* * *

В процессе подготовки данного обзора к печати появились некоторые принципиально важные работы, посвященные строению и перегруппировкам полизадрических соединений бора. Здесь прежде всего следует отметить работы Липскомба и сотр.¹⁸³⁻¹⁸⁵. В продолжение своих фундаментальных исследований авторы провели квантовохимические расчеты (по методу PRDHO) замкнутых борановых анионов $B_nH_{n^2}$ и карборанов $C_{2n}B_nH_{n-2}$ и нашли для них локализованные валентные структуры, выраженные в терминах дробных связей¹⁸³. Проведены топологический анализ и предварительные расчеты структур замкнутых гидридов бора с числом атомов в полиздре от 13 до 24, классифицированы возможные методы синтеза таких полизадрических соединений¹⁸⁴. В плане изучения перегруппировок полизадрических соединений бора осуществлены расчеты конфигурационного поведения аниона $B_{11}H_{11}^{2-}$ ¹⁸⁵. Граймс и сотр.¹⁸⁶⁻¹⁸⁹ продолжили изучение четырехуглеродного карборана $Me_4C_4B_8H_8$ и комплексов полизадрических соединений с переходными металлами. Проведено рентгеноструктурное исследование одного из изомеров $Me_4C_4B_8H_8$ ¹⁸⁶, ряда комплексов на его основе и изучены их структурные перегруппировки^{187,188}. Рентгеноструктурный анализ позволил доказать также надплоскостное расположение одного из атомов бора комплекса $(\eta^5-C_5H_5)_3\cdot Co_3B_4H_4$, имеющего формально $2n$ электронов, которые связывают атомы каркаса молекулы¹⁸⁹. Михайлов и сотр. осуществили перегруппировку икосаэдрических карборанов под действием γ -излучения¹⁹⁰. Наблюдались также фотоинициируемые перегруппировки комплексов ди-карболид-ионов с никелем¹⁹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Станко, В. В. Храпов, Т. А. Бабушкина, Успехи химии, 43, 1359 (1974).
2. В. И. Станко, В. А. Братцев, С. П. Князев, Там же, 44, 1377 (1975).
3. W. N. Lipscomb, Science, 153, 373 (1966).
4. E. L. Muettterties, W. H. Knoth, Polyhedral Boranes, Marcel Dekker, N. Y., 1968.
5. H. S. Wong, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 14, 1350 (1975).
6. D. Grafstein, Y. Dvorak, Там же, 2, 1128 (1963).
7. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ДАН СССР, 169, 590 (1966).
8. E. I. Tolpin, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 95, 2384 (1973).
9. В. А. Братцев, С. П. Князев, В. И. Станко, Ж. общ. химии, 45, 1192 (1975).
10. B. J. Meneghelli, R. W. Rudolph, Inorg. Chem., 14, 1429 (1975).
11. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольтиапин, ДАН СССР, 231, 925 (1976).
12. С. П. Князев, В. А. Братцев, В. И. Станко, Там же, 234, 1093 (1977).
13. K. Wade, Chem. Commun., 1971, 792.
14. W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, Benjamin Press, N. Y.—Amsterdam, 1963.
15. R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 27, 212 (1957).
16. I. R. Epstein, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 10, 1921 (1971).
17. I. M. Pepperberg, T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, Там же, 16, 363 (1977).
18. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 36, 2179 (1962).
19. R. Hoffmann, M. Gouterman, Там же, 36, 2189 (1962).
20. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, Там же, 36, 3489 (1962).

21. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, Там же, 37, 2872 (1962).
22. F. P. Boer, M. D. Newton, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 88, 2361 (1966).
23. W. N. Lipscomb, Pure Appl. Chem., 29, 493 (1972).
24. I. R. Epstein, D. S. Marynick, N. W. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 95, 1760 (1973).
25. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 627.
26. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Stewart, Там же, 1973, 2277.
27. J. H. Hall, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 96, 770 (1974).
28. J. H. Hall, D. A. Dikow, D. A. Kleier, T. A. Halgren, L. D. Brown, W. N. Lipscomb, Там же, 97, 4202 (1975).
29. D. A. Dixon, D. A. Kleier, T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, Там же, 98, 2086 (1976).
30. W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 22, 989 (1954).
31. I. R. Epstein, Inorg. Chem., 12, 709 (1973).
32. R. W. Rudolf, D. A. Tompson, Там же, 13, 2779 (1974).
33. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 91, 1636 (1969).
34. R. Hoffman, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 2, 231 (1963).
35. C.-C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, J. Am. Chem. Soc., 92, 4158 (1970).
36. T. A. Halgren, J. M. Pepperberg, W. N. Lipscomb, Там же, 97, 1248 (1975).
37. C. Edmiston, K. Ruedenberg, Rev. Modern Phys., 35, 467 (1963).
38. S. F. Boys, Там же, 32, 296 (1960).
39. J. M. Foster, S. F. Boys, Там же, 32, 300 (1960).
40. S. F. Boys, Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State, Acad. Press, N. Y., 1966.
41. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 94, 1748 (1972).
42. E. A. Laws, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, Там же, 94, 4467 (1972).
43. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, Там же, 94, 8692 (1972).
44. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, Там же, 94, 8699 (1972).
45. В. И. Станко, Г. К. Селин, Т. А. Бабушкина, ДАН СССР, 221, 1129 (1975).
46. R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, Inorg. Chem., 11, 1974 (1972).
47. R. E. Williams, Там же, 10, 210 (1971).
48. G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 74, 5809 (1952).
49. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 21, 172 (1953).
50. M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Cryst., 6, 547 (1953).
51. G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 76, 5293 (1954).
52. R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, Там же, 80, 5571 (1958).
53. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 31, 601 (1959).
54. R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, Там же, 31, 605 (1959).
55. J. A. Forsther, T. E. Haas, E. L. Muetterties, Inorg. Chem., 3, 155 (1964).
56. V. H. Miller, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 98, 1600 (1976).
57. L. W. Hall, G. J. Zimmermann, J. G. Sneddon, Chem. Commun., 1977, 45.
58. F. N. Tebbe, P. M. Garret, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 90, 869 (1968).
59. D. Voet, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 6, 113 (1967).
60. B. Stibr, J. Plesek, S. Hermanek, Chem. Ind., 1972, 649.
61. B. Stibr, J. Plesek, S. Hermanek, Collection, 39, 1805 (1974).
62. R. Rietz, R. Schaffer, J. Am. Chem. Soc., 95, 6254 (1973).
63. С. П. Князев, В. А. Братцев, В. И. Станко, ДАН СССР, 239, 1136 (1978).
64. С. П. Князев, В. А. Братцев, В. И. Станко, Ж. общ. химии, 47, 2627 (1977).
65. M. L. Thompson, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 11, 1925 (1972).
66. C. G. Savory, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 918.
67. A. Tabereaux, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 94, 4768 (1972).
68. A. Tabereaux, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 12, 792 (1973).
69. С. П. Князев, В. А. Братцев, В. И. Станко, ДАН СССР, 234, 837 (1977).
70. O. Oplik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A 238, 425 (1957).
71. H. A. Jahn, E. Teller, Там же, A 161, 220 (1937).
72. R. F. W. Bader, Canad. J. Chem., 40, 1164 (1962).
73. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 91, 1252 (1969).
74. R. G. Pearson, Там же, 91, 4947 (1969).
75. V. I. Stanko, T. A. Babushkina, V. A. Brattsev, T. P. Klimova, A. M. Alymov, A. M. Vassilyev, S. P. Knyazev, J. Organometal. Chem., 78, 313 (1974).
76. G. B. Dunks, R. J. Wiersma, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 899.
77. G. B. Dunks, R. J. Wiersma, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 3174 (1973).
78. И. Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию, Издание 2-е, «Химия», Л., 1976.
79. R. G. Pearson, Chem. Phys. Letters, 10, 31 (1971).
80. A. B. Burg, T. J. Reilly, Inorg. Chem., 11, 1962 (1972).
81. V. R. Miller, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 95, 2830 (1973).
82. W. J. Evans, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Там же, 95, 4565 (1973).

83. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2310.
84. L. I. Zakharkin, Pure Appl. Chem., 29, 513 (1972).
85. В. И. Станко, К. П. Бутин, Н. А. Белоконева, И. П. Белецкая, Ж. общ. химии, 40, 2228 (1970).
86. В. И. Станко, Г. А. Анорова, Т. В. Климова, Н. С. Титова, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Там же, 42, 1326 (1972).
87. G. D. Mercer, J. Lang, R. Reed, F. R. Scholer, Inorg. Chem., 14, 761 (1975).
88. B. Stibr, J. Plesek, S. Hermanek, Collection, 38, 338 (1973).
89. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольяпин, В. В. Храпов, Т. А. Бабушкина, Т. П. Климова, Ж. общ. химии, 44, 335 (1974).
90. V. A. Bratzev, V. I. Stanko, J. Organometal. Chem., 55, 205 (1973).
91. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 194.
92. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. А. Антонович, Е. Г. Рыс, Там же, 1976, 1036.
93. D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 1109 (1973).
94. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 13, 869 (1974).
95. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1974, 38.
96. C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, Там же, 1973, 560.
97. W. M. Maxwell, E. Sinn, R. N. Grimes, Там же, 1976, 389.
98. L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 95, 6623 (1973).
99. V. R. Miller, L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, Там же, 96, 3090 (1974).
100. M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, A. J. Welch, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 179.
101. M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, A. J. Welch, Chem. Commun., 1974, 794.
102. B. E. Carroll, M. Green, F. G. A. Stone, A. J. Welch, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2263.
103. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Успехи химии, 43, 1207 (1974).
104. K. P. Callaham, M. F. Hawthorne, Pure Appl. Chem., 39, 475 (1974).
105. R. N. Grimes, Там же, 39, 455 (1974).
106. M. F. Hawthorne, J. Organometal. Chem., 100, 97 (1975).
107. C. J. Jones, W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 543.
108. P. A. Wegner, Inorg. Chem., 14, 212 (1975).
109. B. Lockmann, T. Onak, J. Am. Chem. Soc., 94, 7923 (1972).
110. T. Onak, B. Lockmann, G. Haran, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2115.
111. L. Lew, G. Haran, R. Dobbie, M. Black, T. Onak, J. Organometal. Chem., 111, 193 (1976).
112. F. Tebbe, P. M. Garrett, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 4222 (1964).
113. D. A. Owen, M. F. Hawthorne, Там же, 91, 6002 (1969).
114. V. Chowdhry, W. R. Pretzer, D. N. Rai, R. W. Rudolph, Там же, 95, 4560 (1973).
115. L. J. Todd, A. R. Siedle, F. Sato, A. R. Garber, F. R. Scholer, G. D. Mercer, Inorg. Chem., 14, 1249 (1975).
116. W. R. Pretzer, D. A. Thompson, R. W. Rudolph, Там же, 14, 2571 (1975).
117. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 94, 8391 (1972).
118. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 900.
119. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 7633 (1973).
120. F. N. Tebbe, P. M. Garrett, D. C. Young, M. F. Hawthorne, Там же, 88, 609 (1966).
121. J. Plesek, S. Hermanek, Chem. Ind., 1971, 1267.
122. R. R. Rietz, R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., 93, 1263 (1971).
123. P. M. Garrett, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne, Там же, 93, 1265 (1971).
124. P. M. Garrett, J. C. Smart, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 8, 1907 (1969).
125. T. P. Onak, F. J. Gerhard, R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., 85, 3378 (1963).
126. J. F. Ditter, Inorg. Chem., 7, 1748 (1968).
127. J. F. Ditter, E. B. Klussmann, R. E. Williams, Пат. США 3585241 (1971); C. A. 75, 49309 (1971).
128. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольяпин, Т. В. Климова, Ж. общ. химии, 40, 2220 (1970).
129. W. R. Pretzer, R. W. Rudolph, J. Am. Chem. Soc., 98, 1441 (1976).
130. В. И. Станко, Ю. В. Гольяпин, В. А. Братцев, Ж. общ. химии, 39, 1175 (1969).
131. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольяпин, Там же, 39, 2686 (1969).
132. В. И. Станко, Г. А. Анорова, Там же, 44, 2112 (1974).
133. В. И. Станко, Т. А. Бабушкина, Г. А. Анорова, В. В. Храпов, Там же, 46, 89 (1976).
134. В. И. Станко, Ю. В. Гольяпин, Н. С. Титова, Там же, 43, 213 (1973).
135. T. E. Pakson, M. K. Kaloustian, G. M. Tom, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 94, 4882 (1972).
136. R. E. Williams, Progress in Boron Chemistry, v. 2, Pergamon Press, Oxford, 1970.
137. R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 88, 1895 (1966).
138. T. P. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, Inorg. Chem., 3, 1686 (1964).

139. *I. R. Epstein, T. F. Koetzle, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7019 (1970).
140. *F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, R. L. Muettterties*, Inorg. Chem., **6**, 1271 (1967).
141. *E. L. Muettterties, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7520 (1973).
142. *E. L. Muettterties, E. L. Hoel, C. G. Salentine, M. F. Hawthorne*, Inorg. Chem., **14**, 950 (1975).
143. *M. L. Thompson, R. N. Grimes*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6677 (1971).
144. *R. L. Middaugh, R. J. Wiersema*, Inorg. Chem., **10**, 423 (1971).
145. *E. L. Tolpin, W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2384 (1973).
146. *R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne*, Inorg. Chem., **12**, 785 (1973).
147. *D. Grafstein, J. Dvorak*, Там же, **2**, 1128 (1963).
148. *S. Papetti, C. O. Obenland, T. L. Heying*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, 334 (1966).
149. *В. И. Станко, А. И. Климова*, Ж. общ. химии, **36**, 432 (1966).
150. *В. И. Станко, А. И. Климова*, Там же, **36**, 2219 (1966).
151. *Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин*, Там же, **36**, 362 (1966).
152. *S. Papetti, T. L. Heying*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2295 (1964).
153. *В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольтяпин*, Ж. общ. химии, **39**, 2685 (1969).
154. *R. M. Salinger, C. L. Frye*, Inorg. Chem., **4**, 1815 (1965).
155. *A. Kaczmarezyk, R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb*, Proc. Nat. Acad. Sci. US, **48**, 729 (1962).
156. *H. V. Hart, W. N. Lipscomb*, Inorg. Chem., **12**, 2644 (1973).
157. *H. D. Kaesz, R. Bau, H. A. Beall, W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4218 (1967).
158. *H. Hart, W. N. Lipscomb*, Там же, **91**, 771 (1969).
159. *D. A. Frane, R. N. Grimes*, Там же, **92**, 1438 (1970).
160. *A. J. Gorcher, J. F. Ditter, R. E. Williams*, Там же, **95**, 7514 (1973).
161. *M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Lebbe, P. A. Wegner*, Там же, **90**, 862 (1968).
162. *R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne*, Там же, **86**, 1642 (1964).
163. *J. Plesek, S. Hermanek*, Chem. Ind., **1973**, 381.
164. *P. M. Garrett, M. F. Hawthorne*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5016 (1964).
165. *Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, N. I. Kirillova, S. P. Knyazev*, J. Organometal Chem., **141**, 133 (1977).
166. *D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 1109 (1973).
167. *E. J. Tolpin, W. N. Lipscomb*, Inorg. Chem., **12**, 2257 (1973).
168. *M. R. Churchill, B. G. De Boer*, Там же, **12**, 2674 (1973).
169. *В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин*, Ж. общ. химии, **46**, 1418 (1976).
170. *Н. И. Кириллова, Ю. В. Гольтяпин, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко*, Ж. структ. хим., **17**, 681 (1976).
171. *В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин, Т. П. Климова, Н. И. Кириллова, Ю. Т. Стручков*, Ж. общ. химии, **47**, 2248 (1977).
172. *Н. И. Кириллова, М. Ю. Антипин, Ю. В. Гольтяпин, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1978**, 859.
173. *W. N. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 7116 (1974).
174. *W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes*, Inorg. Chem., **15**, 1343 (1976).
175. *W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 4818 (1976).
176. *D. F. Dustin, W. J. Evans, C. J. Jones, R. J. Wiersema, H. Gong, S. Chan, M. F. Hawthorne*, Там же, **96**, 3085 (1974).
177. *W. J. Evans, C. J. Jones, B. Slibr, R. A. Grey, M. F. Hawthorne*, Там же, **96**, 7405 (1974).
178. *C. G. Salentine, M. F. Hawthorne*, Там же, **96**, 6382 (1975).
179. *V. R. Miller, R. N. Grimes*, Там же, **97**, 4213 (1975).
180. *G. D. Mercer, M. Tribol, F. R. Scholer*, Inorg. Chem., **14**, 764 (1975).
181. *R. N. Grimes, A. Zalkin, W. T. Robinson*, Там же, **15**, 2274 (1976).
182. *R. N. Leyden, M. F. Hawthorne*, Chem. Commun., **1975**, 310.
183. *D. A. Dixon, D. A. Kleier, T. A. Halgren, J. H. Hall, W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 6226 (1977).
184. *L. D. Brown, W. N. Lipscomb*, Inorg. Chem., **16**, 2989 (1977).
185. *D. A. Kleier, D. A. Dixon, W. N. Lipscomb*, Там же, **17**, 166 (1978).
186. *D. P. Freyberg, R. Weiss, R. Sinn, R. N. Grimes*, Там же, **16**, 1847 (1977).
187. *W. N. Maxwell, R. Weiss, R. Sinn, R. N. Grimes*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4016 (1977).
188. *J. R. Pipal, R. N. Grimes*, Inorg. Chem., **17**, 6 (1978).
189. *J. R. Pipal, R. N. Grimes*, Там же, **16**, 3255 (1977).
190. *М. Ф. Романцев, В. О. Мейнцер, Т. Я. Ливертовская, М. Е. Клирова, Б. М. Михайлов*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1976**, 2539.
191. *В. В. Волков, С. Я. Двуреченская, В. А. Ерошова*, Ж. неорг. химии, **22**, 3283 (1977).