

УДК 547.431

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ БОРЗАМЕЩЕННЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОРАНОВ-12*B. N. Калинин*

Представлены достижения в области синтеза и химических превращений борзамещенных функциональных производных карборанов. Показано качественное и количественное различие в реакционной способности функциональных групп, связанных с шестикоординированным атомом бора в карборанах и функциональных групп в соответствующих производных трехкоординированного бора.
Библиография — 115 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2188
II. Синтез и исследование свойств борзамещенных карборанов	2189
III. Электронные эффекты В-карборанильных групп	2208

I. ВВЕДЕНИЕ

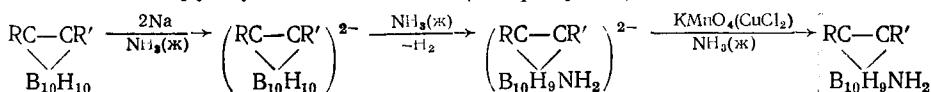
Одним из наиболее важных и интересных направлений в химии карборановых систем является изучение свойств борзамещенных карборанов. Повышенное координационное число атомов бора в карборанах-12, равное 6, кардинально изменяет свойства связанных с ними функциональных групп по сравнению с соединениями трехкоординированного бора. Наличие в последних незаполненного октета у атома бора во многом определяет высокую реакционную способность этого класса соединений, так как атака реагента в первую очередь направляется на центральный атом и это обусловливает легкое расщепление связей бор — элемент. Борзамещенные карбораны показывают высокую химическую стабильность в отношении разрыва связей бор — элемент и в химическом плане подобны соответствующим алифатическим и ароматическим производным. Отсутствие удобных методов введения функциональных групп к атомам бора карборановых ядер длительное время задерживало развитие этого перспективного направления, и лишь открытие в 1967 г. реакции введения аминогруппы в карборановое ядро позволило широко развить химию борзамещенных карборанов и выявить особенности и специфику поведения этого класса соединений.

В данном обзоре отражены достижения в области химии борзамещенных функциональных производных карборанов, содержащих связи В—N, В—O, В—S, В—C и В — элемент (элемент — металл или неметалл). При этом не будут рассматриваться основные закономерности электрофильного и радикального галогенирования карборанов, так как этот вопрос подробно изложен в монографии Граймса¹ и диссертациях²⁻⁴. Следует только отметить, что казавшийся на первый взгляд весьма перспективным способ использования В-галогенкарборанов для получения различных борзамещенных не оправдал надежд вследствие крайне низкой реакционной способности галогена в В-галогенкарборанах⁵⁻⁷.

II. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БОРЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОРАНОВ

1. Карбораны со связью B—N

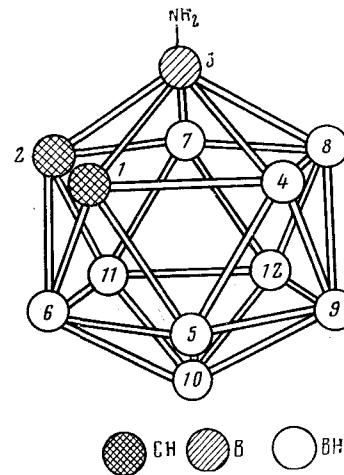
В 1967 г. Захаркин и Калинин нашли⁸, что дианионы дикарбадодекаборатов (14), которые получаются в результате присоединения двух электронов к карборанам, реагируют с жидким аммиаком при низкой температуре с выделением водорода и образованием B-аминированных дианионов. Последние при окислении KMnO_4 или CuCl_2 в жидком аммиаке избирательно превращаются в производные *o*-карборана, содержащие аминогруппу в положении 3 (см. рисунок):



Аминирование дианиона дикарбадодекабората (14) представляет собой нуклеофильное замещение у атома бора, который связан с водородом, обладающим наибольшей гидридной подвижностью^{8, 9}. Показано¹⁰, что при аминировании дианионов атакующей частицей является амид-ион. По нашему мнению¹¹, возможность применения катализитических количеств амида натрия при реакции аминирования дианионов, по-видимому, обусловлена тем, что NH_2 -группа в амино-производном дианиона является менее кислой, чем аммиак. Механизм аминирования дианионов остается неясным, так как до настоящего времени не имеется окончательных данных о строении дианионов дикарбадодекаборатов (14).

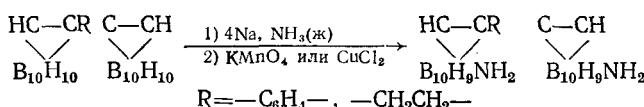
Исходя из общих соображений, можно предполагать, что при действии аммиака на дианион дикарбадодекабората (14) его клозо-структура раскрывается (в случае замкнутой структуры дианиона) и амид-ион атакует определенный атом бора, отличный от всех остальных. В случае открытой структуры дианиона атаке амид-ионом также подвергается только определенный атом бора, связанный с водородом, обладающим наибольшей гидридной подвижностью. При действии окислителей наблюдается переход из нидо- в клозо-структуру и образование B-амино-*o*-карборана. В пользу этого говорит и тот факт, что при аминировании образуется только моноамино-*o*-карборан, а производные *o*-карборана с более чем одной NH_2 -группой получить не удается. Не наблюдалось также образования изомерных B-амино-*o*-карборанов; продуктом реакции всегда является только 3-амино-*o*-карборан (11).

На реакцию дианионов дикарбадодекаборатов (14) с аммиаком существенное влияние оказывают заместители, находящиеся у атомов углерода. Если дианион, полученный из 1,2-диметил-*o*-карборана, гладко аминируется с образованием B-аминопроизводного, то дианион, полученный из 1,2-дифенил-*o*-карборана, в реакцию аминирования не вступает. Это, по-видимому, связано с большим объемом фенильных групп по сравнению с метильными, что стерически затрудняет аминирование. Дианион из 1,1'-*бис*-*o*-карборана в реакцию аминирования также не

Структура 3-амино-*o*-карборана

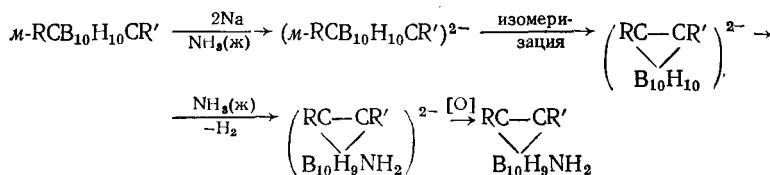
вступает. *o*-Карбораны, содержащие только один заместитель у атома углерода, т. е. 1-замещенные *o*-карбораны, образуют дианионы, которые легко вступают в реакцию аминирования.

Интересным оказалось приложение этой реакции к производным *o*-карборанов, содержащим два карборановых ядра. Оказалось, что *пара*-бис(*o*-карборанил)бензол и 1,2-бис(*o*-карборанил)этан присоединяют 4 эквивалента натрия с образованием бис-дианионов, которые взаимодействуют с аммиаком и после окисления дают *пара*-бис(3-амино-*o*-карборанил)бензол и 1,2-бис(3-амино-*o*-карборанил)этан соответственно^{12, 13}:

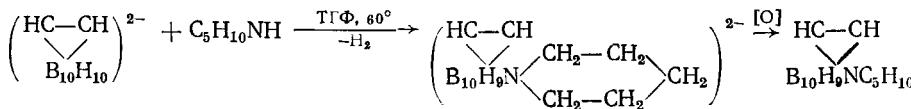


На основе бис(аминокарборанил)этана получены полиамиды¹⁴ и полимочевины¹⁵.

При попытках получения В-амино-*m*-карборана реакцией дианиона из *m*-карборана с аммиаком всегда образуется только 3-амино-*o*-карборан⁹. Это связано с тем обстоятельством, что, как показано впервые в работе¹⁶, дианион из *m*-карборана изомеризуется в дианион *o*-карборана, который далее и вступает в реакцию с аммиаком:



Оказалось, что дианион дикарбадодекабората (14) способен вступать в реакцию с аминами, давая после окисления производные со связью B—N. Так, при нагревании дианиона дикарбадодекабората (14) в ТГФ с пиперидином и последующем окислении перманганатом калия в жидком аммиаке получен N-(3-*o*-карборанил)пиперидин⁹:

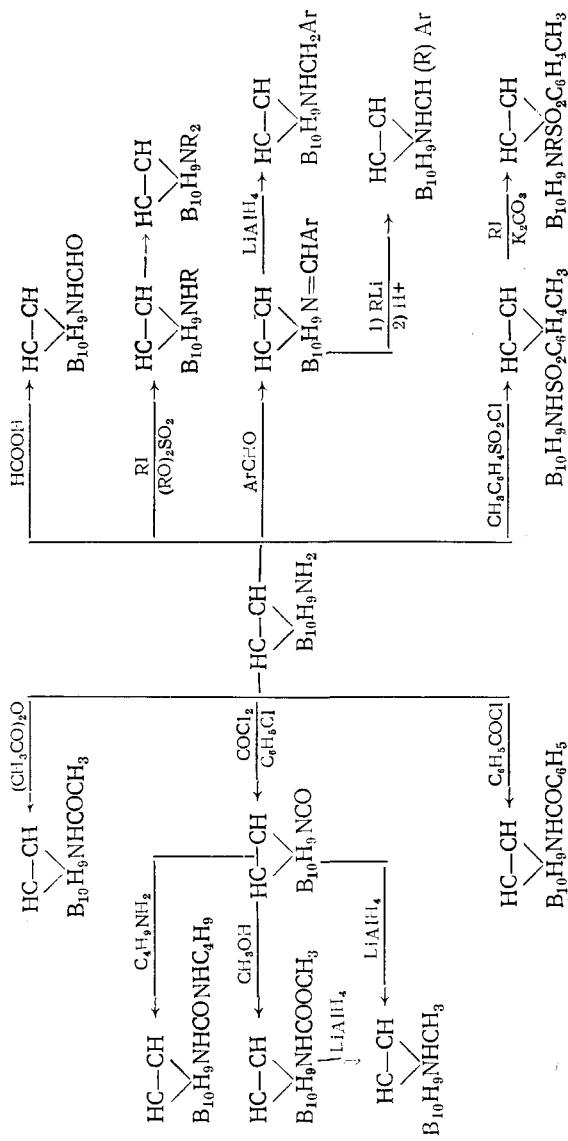


3-Амино-*o*-карбораны представляют собой бесцветные, хорошо кристаллизующиеся вещества, устойчивые к действию воды, водных растворов кислот и щелочей, кислорода воздуха и к нагреванию. 3-Амино-*o*-карбораны вступают в реакции, свойственные алифатическим и ароматическим первичным аминам. Они легко ацилируются муравьиной кислотой, уксусным ангидридом, хлористым бензоилом и *n*-толуолсульфохлоридом с образованием соответствующих 3-ациламино-*o*-карборанов (схема 1).

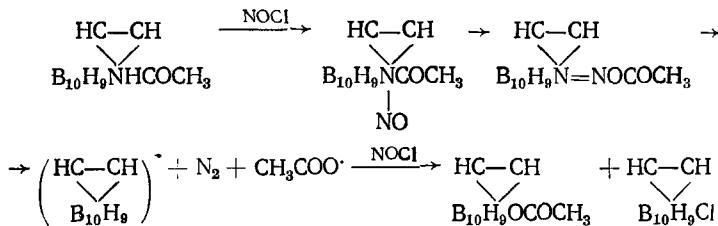
3-*o*-Карбораниламиды *n*-толуолсульфокислоты обладают значительной кислотностью NH-группы и легко алкилируются алкилгалогенидами в ацетоновом растворе в присутствии поташа.

При попытке получения 3-(*N*-нитрозо-*N*-ацетиламино)-*o*-карборана при действии хлористого нитрозила на 3-ацетиламино-*o*-карборан в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия продуктами реакции явились 3-ацетокси- и 3-хлор-*o*-карбораны¹⁷. Образование этих двух соединений позволяет предположить, что разложение 3-(*N*-нитрозо-*N*-ацетиламино)-*o*-карборана протекает, по-види-

Схема 1



мому, аналогично разложению N-нитрозо-N-ацетилариламинов через перегруппировку в диазоацетат и радикальное расщепление последнего. Образовавшийся при разложении 3-*o*-карборанильный радикал реагирует с ацетокси-радикалом, давая 3-ацетокси-*o*-карборан, а при взаимодействии с избытком NOCl отрывает атом хлора и превращается в 3-хлор-*o*-карборан:



При пропускании фосгена в кипящий раствор 3-амино-*o*-карборана в хлорбензоле легко образуется 3-*o*-карборанилизоцианат (схема 1). 3-*o*-Карборанилизоцианаты проявляют свойства, характерные для алифатических и ароматических изоцианатов. Так, например, они легко вступают в реакцию со спиртами и аминами с образованием уретанов и несимметрично замещенных мочевин соответственно (схема 1). Однако следует отметить высокую гидролитическую устойчивость 3-*o*-карборанилизоцианатов, которые не гидролизуются при длительном хранении во влажной атмосфере.

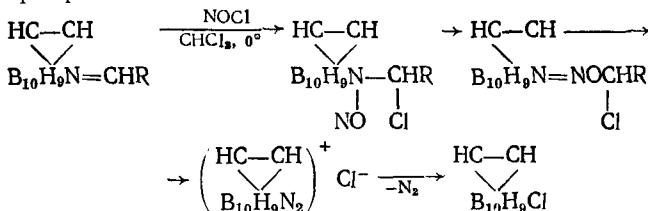
Восстановление 3-*o*-карборанилизоцианата алюмогидридом лития в эфирном растворе дает 3-метиламино-*o*-карборан, который образуется также при действии алюмогидрида лития на метиловый эфир 3-*o*-карборанилкарбаминовой кислоты.

3-Амино-*o*-карбораны, подобно алифатическим и ароматическим аминам, вступают в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами, образуя аналоги оснований Шиффа, содержащие связь B—N¹⁷.

o-Карборановые основания Шиффа могут быть легко восстановлены алюмогидридом лития в эфирном растворе до соответствующих N-аралкиламинов 3-*o*-карборанового ряда.

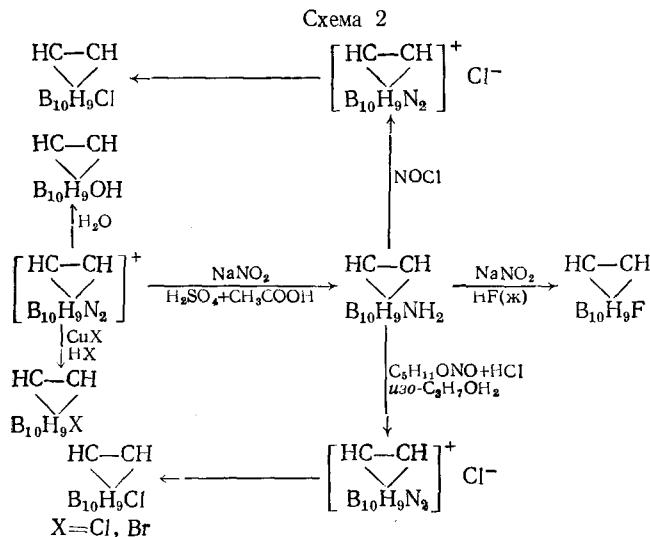
o-Карборановые соединения Шиффа легко вступают в реакции с литийорганическими соединениями, образуя продукты присоединения по двойной связи C=N; при последующем гидролизе получены 3-(N-алкил-N-ариламино)-*o*-карбораны. При хроматографировании на окиси алюминия, которая является эффективным катализатором гидролиза азометинов, *o*-карборановые азометины легко расщепляются на исходный 3-амино-*o*-карборан и альдегид.

Хлористый нитрозил также расщепляет *o*-карборановые основания Шиффа в хлороформе, давая неустойчивый при 0° хлорид *o*-карборанилдиазония, который распадается с выделением азота и образованием 3-хлор-*o*-карборана¹⁷:



Следует отметить, что сами 3-амино-*o*-карбораны легко взаимодействуют с хлористым нитрозилом, давая 3-хлор-*o*-карбораны.

3-Амино-*o*-карбораны оказались способными вступать в реакцию diazотирования при действии различных нитрозирующих агентов с образованием 3-галоген- и 3-окси-*o*-карборанов (схема 2).

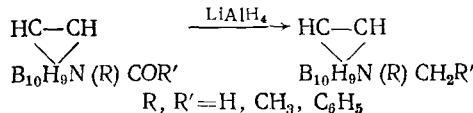


При разложении соли диазония, полученной диазотированием 3-амино-*o*-карборана нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте, образуется 3-окси-*o*-карборан^{9,18, 19}. Однако быстрое добавление раствора соли диазония к раствору закисной соли меди в галогенводородной кислоте гладко приводит к соответствующим 3-галоген-*o*-карборанам.

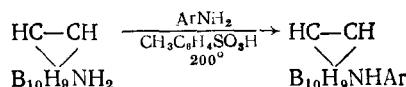
3-Амино-*o*-карбораны диазотируются также при действии амилнитрита в изопропиловом спирте, насыщенном хлористым водородом. При последующем повышении температуры образуется 3-хлор-*o*-карборан⁹. 3-Амино-*o*-карбораны легко вступают в реакцию Шимана — NH₂-группа замещается на фтор в жидким HF под действием нитрита натрия^{9, 20}.

Разложение солей диазония 3-*o*-карборанового ряда в полярных средах протекает, по-видимому, через промежуточное образование 3-*o*-карборанильного катиона, который быстро присоединяет к себе отрицательную частицу (OH^- , Cl^- , Br^- , F^-) и при этом образуются окси- или галогенпроизводные 3-*o*-карборанового ряда.

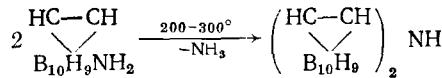
3-Амино-*o*-карбораны алкилируются алкилсульфатами или алкилгалогенидами с образованием вторичных и третичных алкиламинокарборанов. Более удобным в препаративном отношении методом синтеза алкилированных аминокарборанов является восстановление соответствующих ацилпроизводных¹⁷:



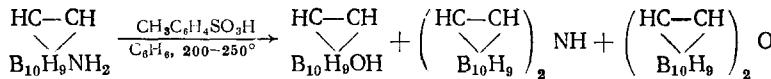
Интересна реакция арилирования 3-амино-*o*-карборана, которая легко протекает при кипячении его в ароматическом амине, например анилине или *n*-толуидине, в присутствии *n*-толуолсульфокислоты^{21, 22}:



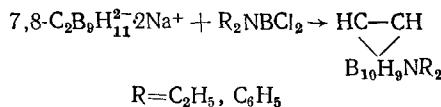
При нагревании 3-амино-*o*-карборана до 200—300° в бензоле под давлением образуется *бис*(*o*-карборан-3-ил)амин и выделяется NH₃:



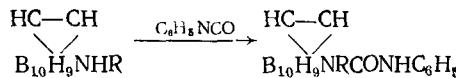
Однако в присутствии эквимольного количества *n*-толуолсульфокислоты протекает необычная реакция замены NH₂-группы в *o*-карборановом ядре на OH-группу; основным продуктом является 3-окси-*o*-карборан. Наряду с этим из продуктов реакции выделены *бис*(карборанил)амин и *бис*(*o*-карбораниловый) эфир²²:



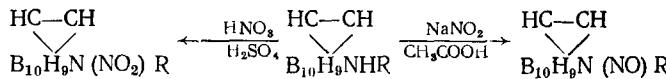
Для получения третичных аминов карборанового ряда может быть использован метод достройки дикарболид-ионов диалкил-диариламинобордихлоридами^{23, 24}:



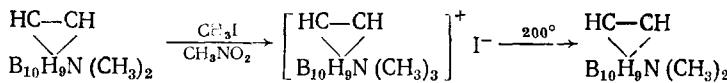
Первичные и вторичные амины 3-*o*-карборанового ряда гладко взаимодействуют с фенилизоцианатом, образуя несимметрично замещенные мочевины¹⁷:



Вторичные амино-*o*-карбораны легко нитрозируются при действии нитрита натрия в уксусной кислоте с образованием устойчивых N-нитрозопроизводных. При обработке 3-метиламино-*o*-карборана нитрующей смесью получен 3-(N-нитро-N-алкиламино)-*o*-карборан:

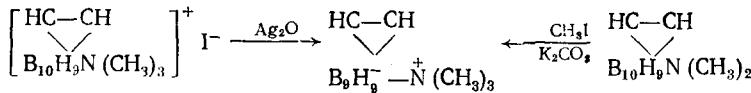


Действие иодистого метила на 3-диметиламино-*o*-карборан в нитрометане приводит к образованию четвертичной соли — триметил-(3-*o*-карборанил)аммонийиодида; термическое расщепление соли дает только исходный третичный амин¹⁷:



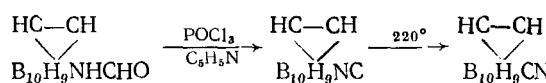
Такое направление термического расщепления четвертичной соли свидетельствует о большей прочности связи B—N по сравнению со связью C—N в этом соединении.

При попытке получения гидроокиси триметил(3-*o*-карборанил)-аммония обработкой триметил(3-*o*-карборанил)аммонийиодида влажной окисью серебра происходит расщепление карборанового ядра до аниона дикарбаундекабората (13) с образованием внутренней соли¹⁷:



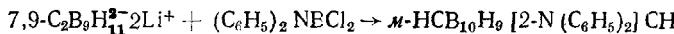
По-видимому, сильный электроноакцепторный эффект trimетиламмониевой группы, находящейся в положении 3-*o*-карборанового ядра, делает *o*-карборановую систему нестабильной к действию оснований. Поэтому при получении третичных аминов *o*-карборанового ряда прямым алкилированием 3-амино-*o*-карборанов алкилгалогенидами или диалкилсульфатами в присутствии поташа выход третичного амина низок и основным продуктом является внутренняя соль дикарбадодекагидронидодундекабората (13). Интересным свойством внутренней соли является ее способность возгоняться в вакууме без разложения.

Аналогично алифатическим и ароматическим формамидам²⁵, формильные производные 3-амино-*o*-карборанов вступают в реакцию с хлорокисью фосфора в пиридине с образованием 3-*o*-карборанилизонитрилов, которые способны перегруппировываться при непродолжительном нагревании в кипящем додекане в соответствующие 3-циано-*o*-карбораны^{26, 27}:

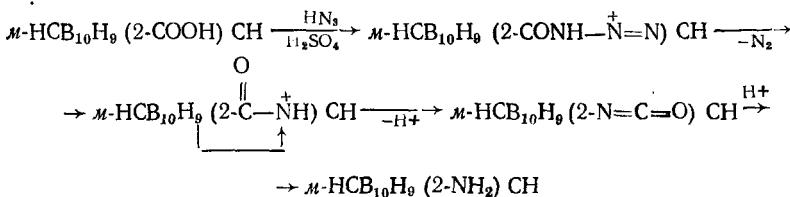


Эта перегруппировка представляет собой первый пример миграции карборанильной группы с разрывом связи B—N и образованием связи B—C. При этом не обнаружена миграция C≡N-группы по карборановому ядру.

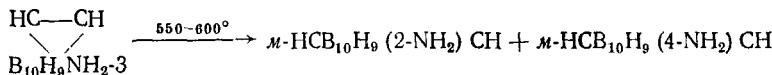
В настоящее время известны и *m*-карбораны, содержащие аминогруппу у атомов бора. Для их получения можно использовать несколько методов. При реакции N-дифениламинобордихлорида с 7,9-дикарболлид-ионом синтезирован 2-дифениламино-*m*-карборан²⁴:



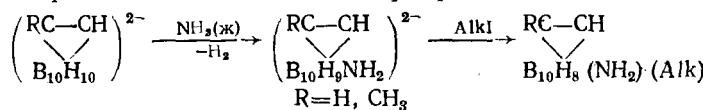
При обработке 2-карбокси-*m*-карборана (см. гл. III) азотистоводородной кислотой в H₂SO₄ (реакция Шмидта) 2-*m*-карборанильная группа с избытком электронов перемещается к атому азота, обладающему электронным секстетом, и после гидролиза образуется 2-амино-*m*-карборан^{28, 29}:



Оригинальным методом получения B-амино-*m*-карборанов является термическая изомеризация 3-амино-*o*-карборана²². Оказалось, что при пропускании 3-амино-*o*-карборана через кварцевую трубку при 550—600° в вакууме с высоким выходом образуются в равных количествах 2- и 4-амино-*m*-карбораны:



Интересный способ получения 2-амино-3-алкил-*m*-карборанов заключается в действии иодистых алкилов в жидком аммиаке на предварительно аминированный дианион из *o*-карборана^{30, 31}:



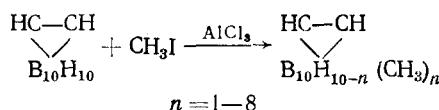
Строение полученных соединений доказано рентгеноструктурным анализом продуктов их превращения — 2-хлор-3-алкил-9-иод-*m*-карборанов, полученных путем замены аминогруппы на хлор с последующим моноинодированием³².

Найдено²², что 2- и 4-амино-*m*-карбораны проявляют свойства, типичные для органических аминов, и по своему химическому поведению мало отличаются от 3-амино-*o*-карборана.

Таким образом, на примере реакций аминокарборанов показано, что поведение NH₂-группы в этих соединениях мало отличается от поведения этой группы в аминах алифатического и ароматического ряда. В отличие от легко гидролизующихся и окисляющихся классических аминоборанов аминокарбораны являются устойчивыми элементоорганическими соединениями, способными вступать в самые различные реакции по NH₂-группе. Это положение остается справедливым для других рассмотренных в этой главе производных карборанов, содержащих B—N-связь.

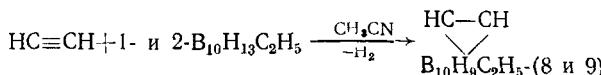
2. Карбораны со связью B—C

В ряду карборанов получен ряд B-алкильных и арильных производных. В патенте³³ сообщалось об алкилировании *o*-карборана иодистым метилом в присутствии AlCl₃. При этом образуется смесь различных полиметилированных карборанов, ни один из которых в чистом виде выделен не был:

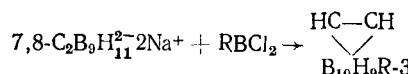


Точно так же *o*- и *m*-карбораны алкилируются в условиях реакции Фриделя — Крафтса бромистым этилом и бромистым изопропилом³⁴. В молекулы *o*- и *m*-карборанов удается ввести до восьми этильных групп, но в случае бромистого изопропила в основном образуются моно- и дизамещенные продукты. Скорость электрофильного алкилирования в случае *m*-карборана меньше, чем для *o*-карборана.

Из смеси 1- и 2-этилдекарборанов реакцией с ацетиленом в ацетонитриле получена смесь 8- и 9-этил-*o*-карборанов³⁵:

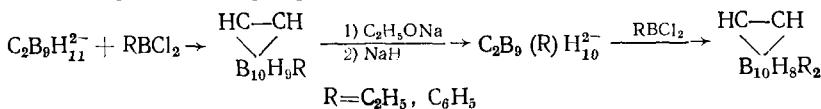


Удобный метод получения алкильных и арильных производных *o*-карборана основывается на реакции дестройки 7,8-дикарболид-иона до икосаэдрической структуры алкил- и арилбордигалогенидами, открытой Хоторном и Вегнером в 1965 г.^{36, 37}:

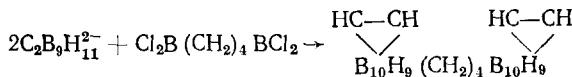


Дестройка протекает таким образом, что заместитель оказывается связанным с атомом бора в положении 3 *o*-карборанового ядра. Таким путем получены 3-метил-³⁸, 3-этил-³⁷, 3-пропил-³⁸, 3-бутил-³⁸, 3-винил-³⁹, 3-фенил-*o*-карборан^{36, 37} и различные замещенные в бензольном кольце 3-арил-*o*-карбораны; *n*- и *m*-толил-, а также *n*- и *m*-фторфенил-*o*-карбораны⁴⁰⁻⁴⁴.

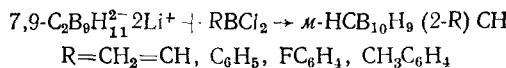
Интересно отметить, что по этому методу удалось получить 3,6-ди- этил- и 3,6-дифенил-*o*-карбораны³⁷:



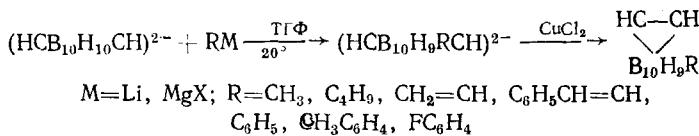
Сообщено о получении 1,4-бис(3-*o*-карборанил)бутана, содержащего две 3-*o*-карборанильные группы в молекуле³⁸:



Реакция достройки алкил(арил)бордигалогенидами распространена на 7,9-дикарболлид-ион, и по этой схеме получены 2-винил-^{28,29} и 2-арил-*m*-карбораны⁴⁵:



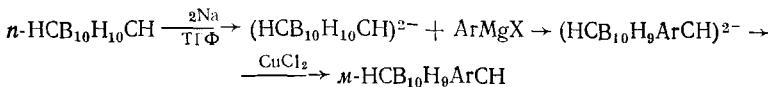
Общий метод синтеза замещенных *o*-карборанов, содержащих B—C-связь, заключается во взаимодействии дианионов дикарбадодекаборатов(14) с литий- и магнийорганическими соединениями, в результате чего образуются B-алкил(алкенил, арил)дианионы, которые после окисления CuCl₂ дают B-алкил(алкенил, арил)-*o*-карбораны⁴⁶⁻⁴⁸:



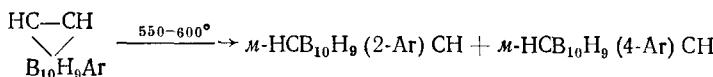
Реакция не избирательна — всегда образуется смесь B-замещенных карборанов, содержащих заместитель в 3-, 4-, 8- и 9- положениях *o*-карборанового ядра. Выполнен рентгеноструктурный анализ 1,2-диметил-9-фенил-*o*-карборана и 4-(*n*-толил)-*o*-карборана⁴⁸.

На реакцию дианионов с металлорганическими соединениями существенное влияние оказывает кислотность углеводорода — кислоты, сопряженной с карбанионом металлорганического соединения. Например, в эту реакцию не вступают индениллитий, флуорениллитий, фенилэтиниллитий, карбораниллитий и циклопентадиенилнатрий⁴⁶.

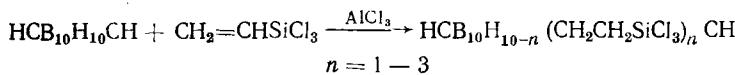
При взаимодействии дианиона дикарбадодекабората(14), полученного из *n*-карборана, с арилмагнийгалогенидами, и последующем окислении образуется в основном смесь B-арил-*m*-карборанов^{47,48}:



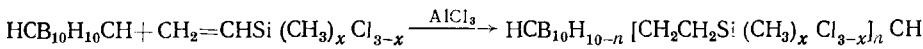
Помимо реакции достройки 7,9-дикарболлид-иона для получения арил-*m*-карборанов предложена высокотемпературная газофазная изомеризация 3-арил-*o*-карборанов в вакууме, приводящая к 2- и 4-арил-*m*-карборанам^{49,50}:



Миронов и сотр. нашли⁵¹⁻⁵⁵, что винилтрихлорсилан алкилирует *o*-, *m*- и *n*-карбораны и их производные в условиях реакции Фриделя — Крафтса по B—H-связям карборановых ядер:



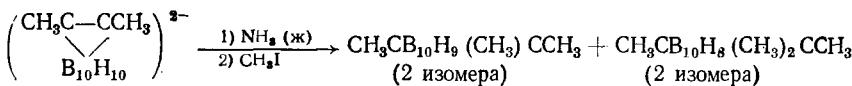
Винилметилхлорсиланы также алкилируют карбораны в аналогичных условиях, но в связи с меньшей реакционной способностью выходы соответствующих продуктов резко понижаются⁵⁵



Механизм кремнийалкилирования карборанов аналогичен механизму реакции Фриделя — Крафтса, причем атаке подвергаются места наибольшей электронной плотности в ядрах; поэтому трихлорсилилэтильная группа находится у атомов бора в положениях 9(12) для *o*-карборана, 9(10) для *m*-карборана и 2 для *n*-карборана. В случае 1,7-бис(trimетилстанил)-9-[β -(trimетилсилил) этил]-*m*-карборана строение подтверждено рентгеноструктурным анализом⁵⁶.

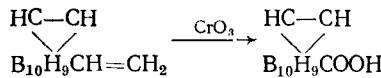
Выполнены исследования по ИК- и масс-спектрам В-замещенных карборанов⁵⁷⁻⁵⁹.

Об образовании аминированных В-алкил-*m*-карборанов упоминалось выше. Следует отметить частный случай реакции иодистого метила с дианионом из 1,2-диметил-*o*-карборана в жидким аммиаке, в результате чего образуется смесь алкилированных изомеров *o*- и *m*-карборанов³¹:



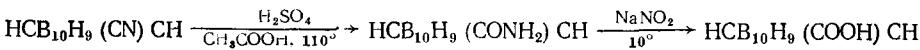
Один из полученных изомеров является 1,2,3,6-тетраметил-*o*-карборан³¹.

Первое функциональное производное в ряду карборанов, содержащее связь В—С, было получено Захаркиным и Калинином в 1968 г.³⁹. Окисление 3-винил-*o*-карборана хромовым ангидридом в смеси уксусной и серной кислот дает с высоким выходом 3-карбокси-*o*-карборан:

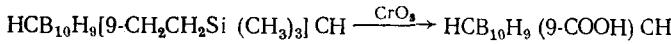


По аналогичной схеме из 2-винил-*m*-карборана получен 2-карбокси-*m*-карборан^{28, 29}.

o- и *m*-Карборанкарбоновые кислоты синтезированы гидролизом 3-циан-*o*-, 2-циан-*m*- и 4-циан-*m*-карборанов^{27, 60}. В силу значительного пространственного объема карборановых ядер В-цианкарбораны могут быть гидролизованы только двухстадийным методом: в первой стадии при гидролизе серной кислотой образуется амид, который в дальнейшем при обработке нитритом натрия дает кислоту:

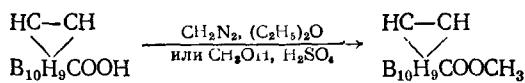


При окислении В- trimетилсилилэтилкарборанов хромовым ангидридом в смеси уксусной и серной кислот получены 9-карбокси-*o*- и -*m*-карбораны^{61, 62}:

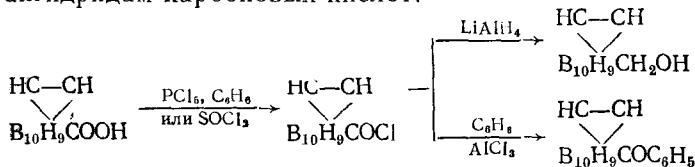


3-Карбокси-*o*-карбораны обладают свойствами обычных органических кислот. Они растворимы в водных растворах щелочей, образуют 3-карбометокси-*o*-карбораны при реакции с диазометаном в эфире. В отличие от

1-карбокси-*o*-карборанов, 3-карбокси-*o*-карбораны этерифицируются метанолом в присутствии H_2SO_4 :

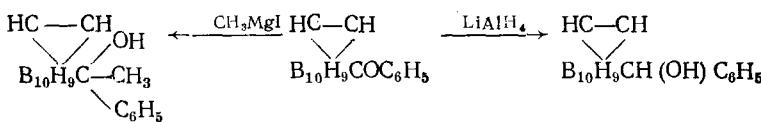


При действии PCl_5 в бензоле или $SOCl_2$ на 3-карбокси-*o*-карбораны образуются хлорангидриды, близкие по химическим свойствам к обычным хлорангидридам карбоновых кислот:



Восстановление хлорангидрида кислоты алюмогидридом лития в эфире гладко приводит к образованию 3-оксиметил-*o*-карборана, а при кипячении его в бензоле в присутствии $AlCl_3$ по реакции Фриделя — Крафтса получен 3-бензоил-*o*-карборан⁶³:

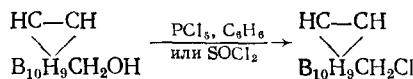
При восстановлении 3-бензоил-*o*-карборана алюмогидридом лития в эфире получен вторичный спирт, а при реакции с CH_3MgI — третичный спирт⁶³:



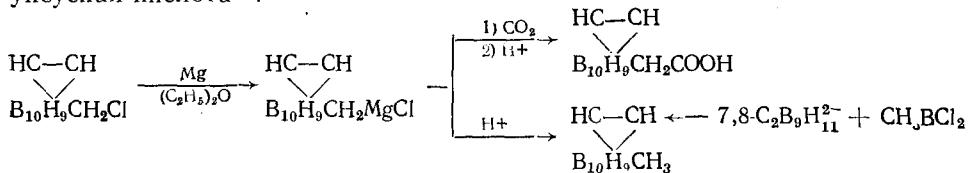
Большой объем *o*-карборанильной группы влияет на состояние OH -группы в первичных, вторичных и третичных спиртах типа $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_9\text{CRR}'\text{OH} \end{array}$.

Если в ИК-спектре 3-оксиметил-*o*-карборана наблюдается широкая полоса поглощения при 3200 — 3500 cm^{-1} , относящаяся к OH -группе ассоциированного спирта, то в ИК-спектре фенил(3-*o*-карборанил)карбинола наблюдаются две полосы поглощения OH -группы: широкая полоса при 3200 — 3500 cm^{-1} , характерная для ассоциированных спиртов, и узкая полоса поглощения при 3550 — 3580 cm^{-1} , характерная для неассоциированных спиртов. В ИК-спектре третичного спирта наблюдается одна узкая полоса при 3550 — 3580 cm^{-1} , что говорит о существовании этого спирта только в неассоциированном состоянии. Близкая к этому картина обнаружена в случае первичных, вторичных и третичных спиртов, где заместителем являлась 1-*o*-карборанильная группа⁶⁴.

Гидроксильная группа 3-оксиметил-*o*-карборана при кипячении в бензоле с PCl_5 или $SOCl_2$ легко замещается на хлор:

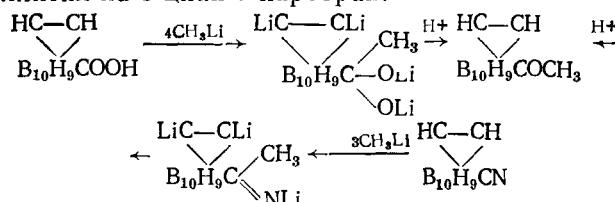


3-Хлорметил-*o*-карборан в эфирном растворе образует реактив Гриньяра, из которого при карбоксилировании получена 3-*o*-карборанил-уксусная кислота⁶³:



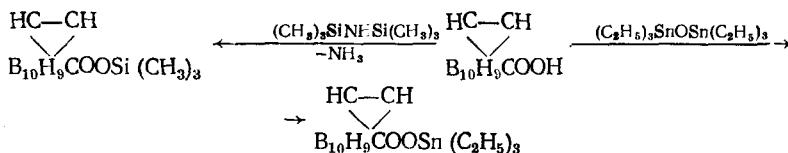
При гидролизе 3-*o*-карборанилметилмагнийхлорида получен 3-метил-*o*-карборан, который образуется также при взаимодействии динатриевой соли 7,8-дикарболид-иона в ТГФ с метилбордихлоридом^{29, 65}.

3-Карбокси-*o*-карборан способен реагировать с четырьмя эквивалентами метиллития в эфире, причем после гидролиза образуется 3-ацетил-*o*-карборан. Кетон может быть получен также при действии трех эквивалентов метиллития на 3-циан-*o*-карборан:



Рассмотренные химические свойства 3-карбокси-*o*-карборана характерны и для других представителей карборанкарбоновых кислот — 2- и 4-карбокси-*m*-карборанов⁶⁰, 9-карбокси-*o*- и 9-карбокси-*m*-карборанов^{55, 61, 62}.

На основе 9-карбокси-*o*-карборана и гексаметилдисилазана или гексаэтилдистанноксана получены кремний- и оловопроизводные этих кислот⁶²:

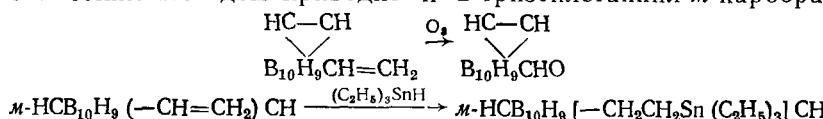


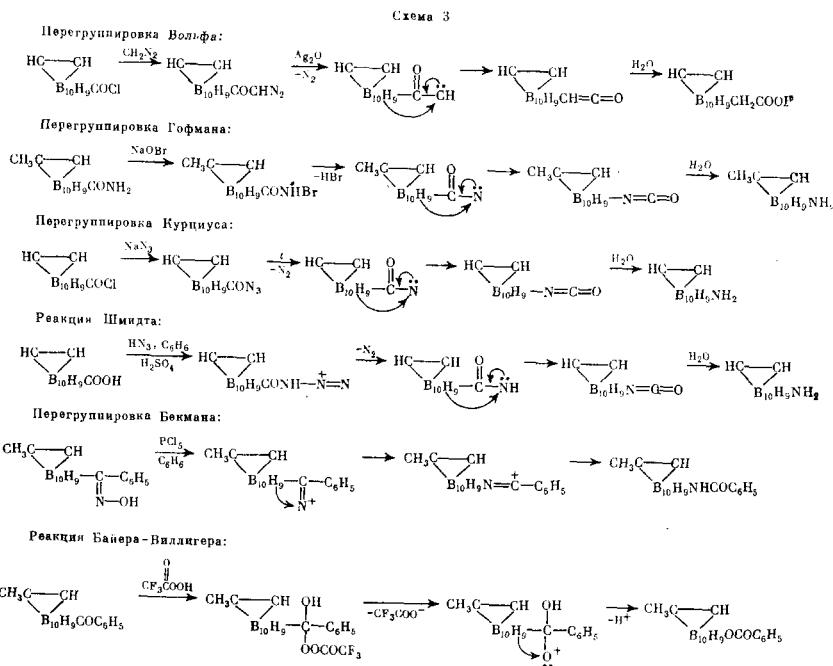
Замечательной особенностью В-карбоксикарборанов и их производных является возможность протекания нуклеофильных молекулярных перегруппировок, сопровождающихся разрывом связи В—С и миграцией карборанильной группы с парой электронов к электронодефицитному реакционному центру⁶³. Карборанильная группа перемещается к карбеноидному атому углерода (перегруппировка Вольфа), нитрену (перегруппировки Гофмана, Курциуса, Бекмана, реакция Шмидта), атому кислорода, несущему положительный заряд (реакция Байера — Виллигера) (схема 3).

Установлено, что эти перегруппировки протекают внутримолекулярно, причем электронная пара не перемещается к другим атомам бора карборановых ядер и новые связи В—С, В—N, В—O образуются с тем же атомом бора, с которым первоначально была связана функциональная группа.

На основе анализа литературных данных по перегруппировке Курциуса⁶⁶ и реакции Байера — Виллигера⁶⁷ в ряду полиэдрических ионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, можно предположить, что типичные для органической химии молекулярные нуклеофильные перегруппировки приложимы к случаю разрыва связи В—С, когда атом бора входит в состав полиэдрических борановых анионов или карборанов.

В-Алкенилкарбораны вступают в обычные реакции, свойственные двойным связям. Например, при озонировании 3-винил-*o*-карборана получен 3-формил-*o*-карборан³⁹, а гидростаннилирование 2-винил-*m*-карборана с высоким выходом приводит к 2-триэтилстаннил-*m*-карборану⁶⁸:

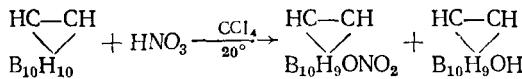




Исследование химических свойств борфункциональных производных карборанов, содержащих связь $\text{B}-\text{C}$, а именно карбокси-*o*-карборанов и их производных, ацильных производных карборана, окси- и хлорметилкарборанов, показало, что они близки по химическим свойствам к соответствующим С-функциональным производным органических соединений алифатического и ароматического рядов.

3. Карбораны со связью $\text{B}-\text{O}$

Исторически B -оксикарбораны явились первым известным типом соединений, содержащих функциональную группу у атома бора. В 1965 г. было обнаружено^{69, 70}, что при окислительном действии 100%-ной азотной кислоты на *o*-карбораны в CCl_4 образуются B -оксикарбораны и их нитраты:



Окислительному действию азотной кислоты в первую очередь подвергаются места наибольшей электронной плотности в карборановом ядре, т. е. полученные B -оксикарбораны являются в основном 9-замещенными изомерами.

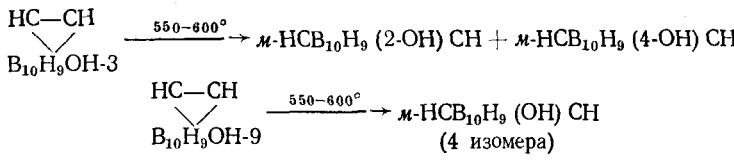
В дальнейшем нашли^{71, 72}, что *o*-, *m*- и *n*-карбораны при действии KMnO_4 в уксусной кислоте претерпевают окислительное гидроксилирование с образованием всех возможных изомеров: четырех для *o*- и *m*-карборанов и одного — для *n*-карборана:



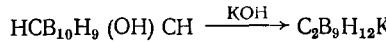
Окисление карборанов действием CrO_3 более избирательно, и в этом случае для *o*- и *m*-карборанов зафиксировано образование в основном 9-замещенных продуктов⁷².

Диазотирование В-амино-*o*-карборана нитрозилсерной кислотой является удобным методом получения 3-окси-*o*-карборанов^{18, 19}.

Термическая изомеризация 3-окси-*o*-карборана в проточной системе при 550—600° приводит к образованию только 2- и 4-окси-*m*-карборанов, тогда как изомеризация 9-окси-*o*-карборана дает смесь всех возможных изомерных В-окси-*m*-карборанов⁶⁰:



3-Окси-*o*- и 2-окси-*m*-карбораны легко подвергаются внутримолекулярному нуклеофильному расщеплению в щелочной среде, образуя соответствующие анионы дикарбаундекабората (13)⁷³:

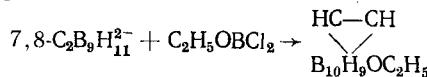


В-Оксикарбораны обладают свойствами обычных органических окси-производных. Рассмотрим их химическое поведение на примере наиболее изученных 3-окси-*o*-карборанов. Они легко вступают в реакции с ацилирующими агентами, такими как уксусный ангидрид, хлористый бензоил, *n*-толуолсульфохлорид, образуя соответствующие ацилоксипроизводные¹⁹ (схема 4).

3-*o*-Карборанилтозилаты оказались малореакционноспособными в реакциях нуклеофильного замещения. При нагревании 3-*o*-карборанилтозилата с NaI в ацетоне при 140° в течение 10 час не обнаружены продукты замещения. Этот результат согласуется с данными о малой реакционной способности В-галоген-*o*-карборанов в реакциях нуклеофильного замещения¹¹.

Для синтеза 3-алкоксикарборанов могут быть использованы следующие способы (схема 4): а) действие диазометана на 3-окси-*o*-карборан в метанольном растворе; б) нагревание ацетонового раствора 3-окси-*o*-карборана с иодистым алкилом в присутствии поташа; в) обработка иодистыми алкилами или дигалкилсульфатами 3-*o*-карборанолятов лития или натрия, приготовленных при действии бутиллития или гидрида натрия на 3-окси-*o*-карбораны.

3-Этокси-*o*-карборан получен по реакции достройки 7,8-дикарболидиона этоксибордихлоридом²³:



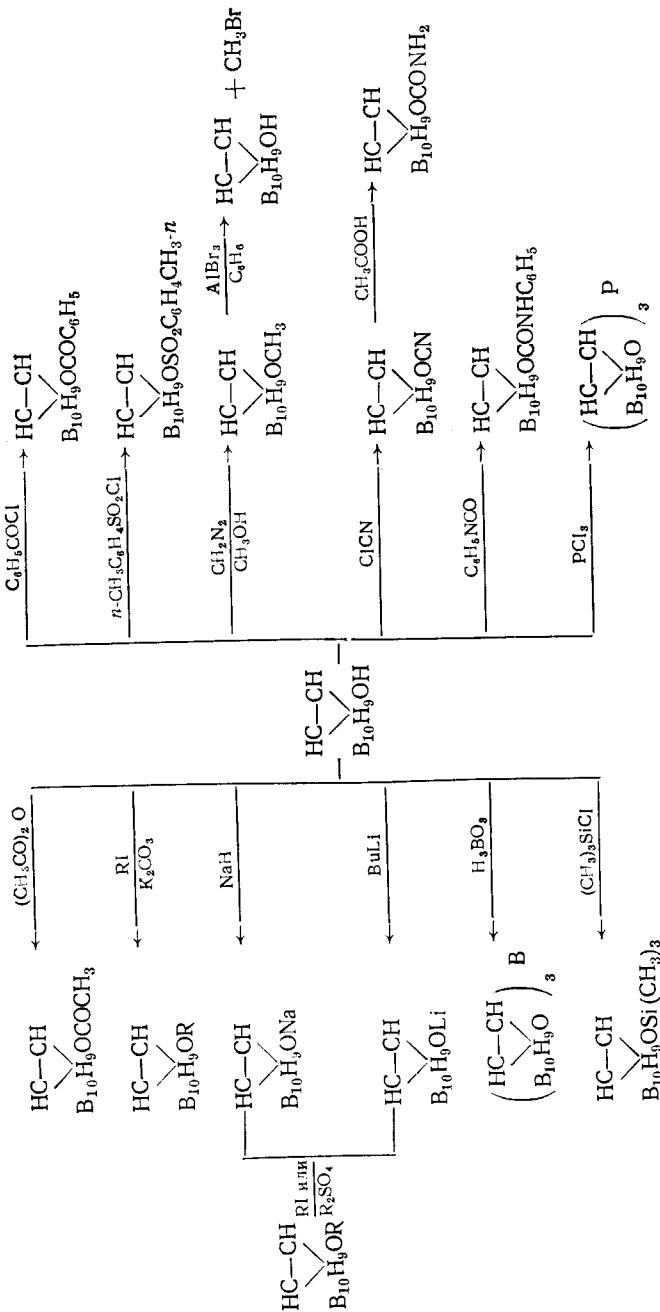
Простые карборановые эфиры в отличие от эфиров борной кислоты устойчивы к гидролизу, однако при нагревании 3-метокси-*o*-карборана с AlBr₃ в бензole связь C—O расщепляется с образованием исключительно 3-окси-*o*-карборана, а связь B—O остается незатронутой¹⁹.

В этом отношении 3-метокси-*o*-карбораны ведут себя подобно смешанным алифатически-ароматическим эфирам, причем роль ароматического радикала выполняет 3-*o*-карборанильная группа.

3-Окси-*o*-карбораны гладко вступают в реакцию с борной кислотой, trimетилхлорсиланом и треххлористым фосфором, образуя соответствующие эфиры (схема 4)¹⁹.

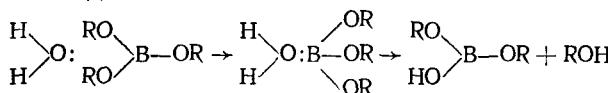
При взаимодействии 3-окси-*o*-карборана с хлорцианом в ацетоне в присутствии триэтиламина гладко образуется 3-*o*-карборанилцианат. 3-Карборанилцианаты — твердые кристаллические вещества, устойчивые

Схема 4

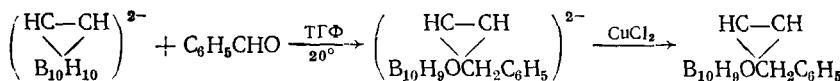


на воздухе. В отличие от алифатических цианатов они не склонны изомеризоваться и тримеризоваться даже в присутствии такого активного катализатора, как AlCl_3 . С уксусной кислотой 3-*o*-карборанилцианаты дают карбаматы. Реакция 3-окси-*o*-карборана с фенилизоцианатом приводит к соответствующему уретану¹⁴.

В отличие от алкил(арил)- и диалкил(диарил)борных кислот, В-окси-*o*-карбораны по своим химическим свойствам близки к оксипроизводным алифатического и ароматического рядов. Интересным оказался факт необычно высокой гидролитической устойчивости *tris*(3-*o*-карборанил)бората, который в отличие от легко гидролизующихся алкил- и арилборатов⁷⁴ не разлагается водой до борной кислоты и 3-окси-*o*-карборана. В свете предложенного механизма гидролиза эфиров борной кислоты⁷⁴ гидролитическая устойчивость объясняется, по-видимому, значительным объемом карборановых ядер, затрудняющим образование промежуточного комплекса с водой:



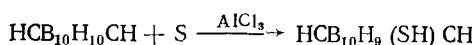
Калинин и Захаркин^{75, 76} нашли интересную реакцию образования В—О-связи в карборанах, которая заключается во взаимодействии дианионов дикарбадодекаборатов (14) с ароматическими альдегидами и последующем окислении промежуточных продуктов до нейтральных карборанов. Оказалось, что дианион дикарбадодекабората (14), полученный из *o*-карборана, по некоторым свойствам напоминает боргидридный анион BH_4^- . Это нашло отражение в способности дианиона из *o*-карборана присоединяться к карбонильной группе бензальдегида за счет разрыва В—Н-связи с образованием В-бензилоксианионов, окисление которых хлорной медью в ТГФ приводит к В-бензилокси-*o*-карборанам с высоким выходом:



Хотя строение дианионов дикарбадодекаборатов (14) не выяснено, не подлежит сомнению, что их присоединение к карбонильной группе бензальдегида должно происходить за счет В—Н-связей, обладающих наибольшей гидридной подвижностью. Основными продуктами при окислении бензилоксианионов являются 3-бензилокси-*o*-карборан (75—80%) и 4-бензилокси-*o*-карборан (20—25%). Выполнен рентгеноструктурный анализ 4-бензилокси-*o*-карборана⁷⁷.

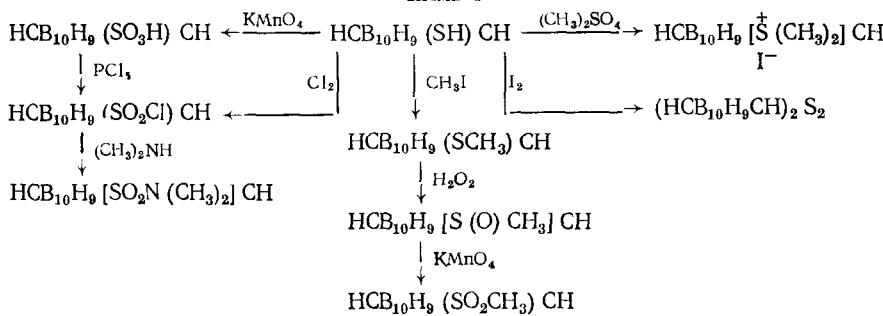
4. Карбораны со связью В—S

В работах^{78, 79} разработан общий метод синтеза В-меркаптокарборанов, заключающийся в обработке карборанов элементарной серой в присутствии AlCl_3



Атом серы в В-меркаптокарборанах связан с атомом бора в положении 9 для *o*- и *m*-карборанов и в положении 2 в случае *p*-карборана. Подробно исследованы химические свойства 9-меркапто-*o*- и 9-меркапто-*m*-карборанов, основной цикл превращения которых представлен на схеме 5^{80, 81}.

Схема 5



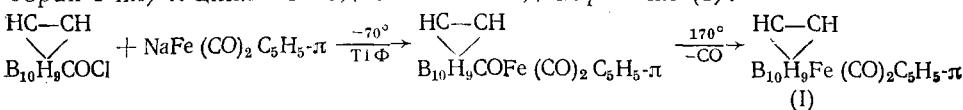
Окисление меркаптанов KMnO_4 приводит к сульфокислотам, которые легко могут быть превращены в сульфохлориды и диметиламиды. В щелочной среде легко протекает S-алкилирование меркаптанов практически любыми алкилирующими агентами с образованием, например, метилтиокарборана и диметил(карборанил)сульфонийиодида. Окисление метилтиокарборана, в зависимости от окислительного потенциала реагента, дает или карборанил(метил)сульфоксид, или соответствующий сульфон. При действии иода на меркаптокарбораны гладко образуются бис(карборанил)дисульфиды, которые в свою очередь легко восстанавливаются цинком в уксусной кислоте в меркаптаны^{78, 80, 81}.

Можно констатировать, что серапроизводные карборанов, содержащие σ -связь $B-S$, по своим свойствам аналогичны производным серы со связью $C-S$.

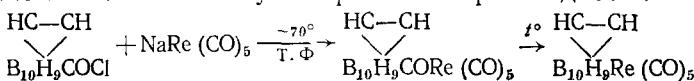
5. Карбораны со связью В—металл

Известен ряд производных карборанов, содержащих связи бора с переходным или непереходным металлом. К настоящему времени наметились благоприятные перспективы для развития химии этого чрезвычайно интересного класса соединений.

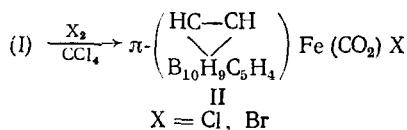
Впервые производные *o*-карборанов, содержащие σ -связи бора с переходным металлом, были получены в⁸² через ацильные производные. Реакция хлорангидрида 3-*o*-карборанкарбоновой кислоты с $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{-} \pi$ приводит к σ -(*o*-карборан-3-карбонил)- π -циклопентадиенилжелезодикарбонилу, декарбонилирование которого дает σ -(*o*-карборан-3-ил)- π -циклопентадиенилжелезодикарбонил (I):



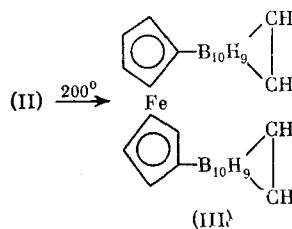
По аналогичной схеме получено рениевое производное⁸³:



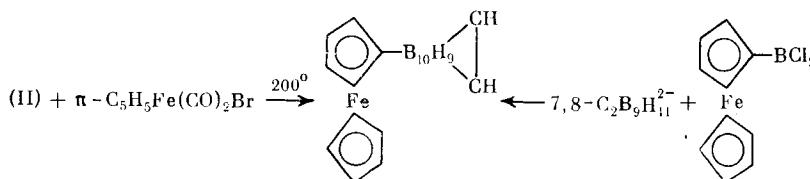
Интересно протекает действие галогенов на комплекс со связью В—Fe. При реакции (I) с хлором или бромом наблюдается перегруппировка, сопровождающаяся разрывом связи В—Fe и миграцией карбональной группы в циклопентадиенильное кольцо с образованием π -[*(o*-карборан-3-ил)цикlopентадиенил]дикарбонилжелезогалогенида (II)^{84, 85}:



Нагревание (II) $X=Br$, при 200° в декалине приводит к 1,1'-бис-(*o*-карборан-3-ил)ферроцену (III)^{85, 86}:

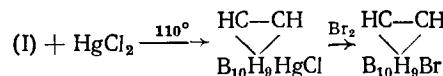


Если комплекс (II) нагревать в присутствии $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$, то наряду с ферроценом и (III) образуется (*o*-карборан-3-ил)ферроцен, полученный также встречным синтезом из ферроценилбородихлорида и 7,8-дикарболид-иона^{85, 86}:



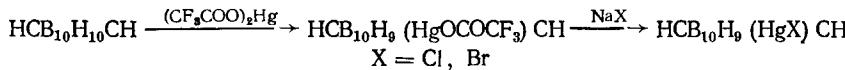
Полярографическое восстановление карборановых комплексов с σ -связью $\text{B}-\text{Fe}$ протекает так же, как для обычных σ -алкильных производных, и первичными продуктами являются анионы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ и $[\text{RCB}_{10}\text{H}_9\text{CR}]^-$ ⁸⁷.

В отличие от реакций с галогенами комплекс (I) взаимодействует с сулемой нормальным образом, давая первый представитель карборановых производных со связью $\text{B}-\text{Hg}-3\text{-o-карборанилмеркурхлорид}$ ^{85, 86}:

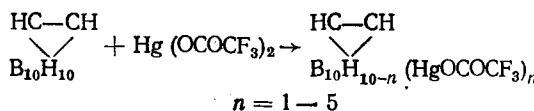


При действии брома на последний легко протекает демеркурирование.

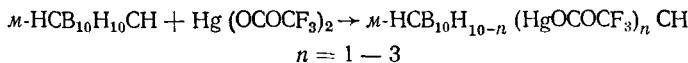
Дальнейшее развитие этого раздела химии борфункциональных производных карборанов связано с открытием в 1976 г. реакции меркурирования карборанов⁸⁸. Найдено, что такой сильный меркурирующий агент, как трифторацетат ртути, реагирует с *o*-, *m*- и *n*-карборанами, образуя трифторацетат карборанилртути, в котором трифторацетатный анион легко обменивается на хлор или иод⁸⁸⁻⁹⁰:



При электрофильном мономеркурировании *o*-карборана образуются 15—20% 8-замещенного и 80—85% 9-замещенного производного, тогда как меркурирование *m*-карборана на 99% идет в положение 9. Обнаружено также образование В-полимермеркурированных карборанов^{89, 91}. В случае реакции *o*-карборана с трифторацетатом ртути в CF_3COOH последовательно образуются моно-, ди-, три-, тетра- и пентамеркурпроизводные^{89, 91}:

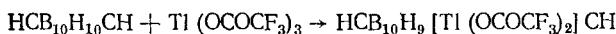


В случае *m*-карборана реакция происходит труднее, и за 30 час в основном образуется тримеркарбазамещенное⁹¹:

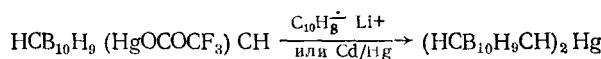


Карбораны меркурируются также при действии ацетата ртути в CH_3COOH в присутствии катализитических количеств HClO_4 ⁹¹.

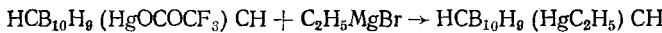
В сходных условиях проведено таллирование карборанов, приводящее к производным со связью $\text{B}-\text{Tl}$ ^{92, 93}:



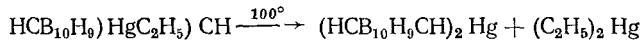
Симметризация солей *B*-меркурированных карборанов осуществляется при действии раствора анион-радикала нафтилина или (лучше) амальгамы кадмия^{89, 90}:



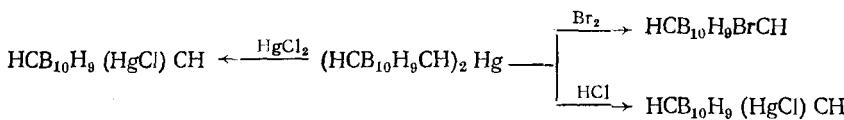
Несимметричные карбонилртутные соединения получены при взаимодействии трифторацетатов карбонилртуты с реагентом Гриньяра:



Несимметричные *B*-меркуркарбораны гораздо менее устойчивы, чем их С-аналоги — уже при 100° они диспропорционируют с образованием симметричных продуктов:

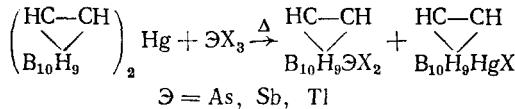


В отличие от С-меркуркарборанов симметричные *B*-замещенные соединения легко реагируют с HgCl_2 , Br_2 , HCl ⁸⁹⁻⁹¹:

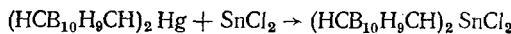


Отмечалось повышенное сродство связи $\text{B}-\text{Hg}$ в *n*-карборане к электрону в условиях полярографического восстановления по сравнению с соответствующими производными *o*- и *m*-карборанов^{94, 95}.

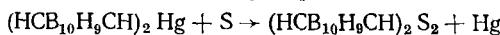
бис-Карбонильные соединения ртути в реакциях с солями непереходных металлов могут быть использованы для получения других производных, содержащих σ -связь бора с непереходным элементом^{92, 93, 96-98}:



При действии SnCl_2 на *бис*(карбонил)ртуть гладко образуется производное олова, содержащее связь $\text{B}-\text{Sn}$ ⁹⁸:

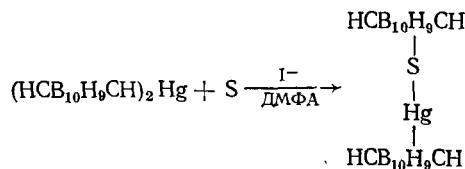


Нагревание *бис*(*m*-карбонил)ртуть с серой в ампуле при 350° ведет к образованию *бис*(карбонил)дисульфида:



Интересное соединение, содержащее связи $\text{B}-\text{S}-\text{Hg}-\text{B}$, получено при добавлении тетрабутиламмонийиодида к смеси *бис*(карбонил)ртуть-

ти и серы⁹⁸:

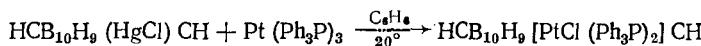


Имеется указание на получение производных со связями В—Ge и В—P⁹⁶.

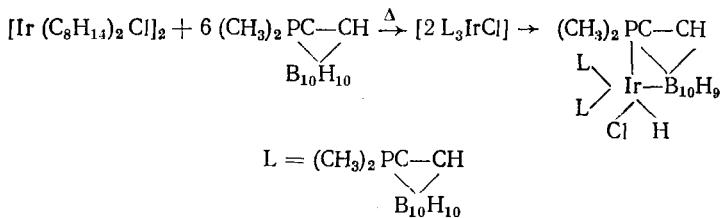
бис-Карборанильные производные ртути могут быть использованы для получения карборанов с В—С-связями. Например, при действии CH₃COCl на *бис*(*o*- или *m*-карборанил)ртуть в присутствии AlCl₃ образуется В-ацетилкарборан⁹⁹:



Ртутные производные использованы и в синтезе карборанов с σ -связью В—Pt по реакции окислительного присоединения 9-хлормеркури-*o*- и *m*-карборанов с Pt(Ph₃P)₃¹⁰⁰:

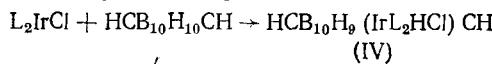


Представляет интерес реакция внутримолекулярного окислительного присоединения В—Н-связи в 1-диметилфосфино-*o*-карборане к атому иридия^{101, 102}. Реакция протекает через промежуточное образование комплекса L₃IrCl, который в индивидуальном состоянии не выделялся:

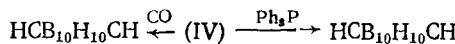


Координация атома иридия осуществляется с атомом бора в положениях 4(5) *o*-карборанового ядра.

Другая разновидность синтеза комплексов со связями В—Ir — межмолекулярное окислительное присоединение В—Н-связей в *o*-, *m*- и *n*-карборанах к соответствующим иридневым комплексам^{102, 103}:



При пропускании CO через раствор (IV) в бензole или нагревании (IV) с трифенилфосфином в толуоле σ -связанный карборанильный лиганд легко отщепляется¹⁰²:



III. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В-КАРБОРАНИЛЬНЫХ ГРУПП

Вследствие неравномерности распределения электронной плотности в карборановых ядрах величины электронных эффектов карборанильных групп зависят от места в ядре, с которым связан заместитель. Это положение было выдвинуто в 1966 г. Захаркиным, Калинином и Шепиловым при определении электронных эффектов 3-*o*-карборанильной группы⁴¹.

σ-Константы карборанильных групп

Карборанильная группа	Константы Гаммета *		Ссылки	Индукционные и резонансные константы **		Ссылки
	σ_n	σ_m		σ_I	σ_R^0	
1-о-	0,46	0,47	104	0,375	0,003	104
1-о-	0,43	0,49	42	0,38	0	43
3-о-	0,19	0,19	42	0,11	0,07	43
3-о-	—	—	—	0,01	0,06	44
4-о-	—0,05	—0,03	48	—0,04	+0,02	47, 48
9-о-	—	—	—	—0,23	—0,02	47, 48
1-м-	0,33	0,25	42	0,194	—0,039	104
1-м-	—	—	—	0,21	—0,05	43
2-м-	0,15	0,14	45	0,12	0,05	45
4-м-	0,02	—0,02	49, 50	—0,04	0,02	49, 50
1-n-	—	—	—	0,14	—0,02	105

* Определены из реакционной серии ионизации карборанильбензойных кислот в 75%-ном этаноле.

** Определены из химических сдвигов ^{19}F в спектрах ЯМР фторфенилкарборанов в инертных растворителях по методу Тафта с использованием уравнений $\delta_m^F = -7,10\sigma_I + 0,6$ и $\delta_n^F - \delta_m^F = -29,5\sigma_R^0$.

В настоящее время благодаря успехам, достигнутым в области синтеза различных борзамещенных карборанов, электронные эффекты В-карборанильных групп исследованы достаточно подробно. Известные σ -константы В-карборанильных групп суммированы в таблице.

Наиболее полно исследованы электронные эффекты В-о-карборанильных групп, для которых наблюдается изменение характера электронного влияния от электроноакцепторного для 3-о-карборанильной группы через практически электронейтральную 4-о-карборанильную к сильно электронодонорной 9-о-карборанильной группировке.

Для 3-о- и 2-м-карборанильных групп определены индукционные константы по методу Чартона на основе данных по константам ионизации карборанилуксусных кислот в 80%-ном метилцеллозольве. Полученные значения σ_I составляют 0,12 и 0,11 соответственно ⁶³.

Очевидно, что электронные эффекты карборанильных групп в значительной мере определяются величинами зарядов на соответствующих атомах углерода и бора. Несмотря на известную приближенность квантовохимических расчетов для таких сложных многоатомных систем, как карбораны, имеющиеся данные (см. обзоры ^{106, 107}) по частичным зарядам на атомах бора и углерода согласуются со значениями pK_a окси-, амино- и карбоксикарборанов (см. ¹¹).

Введение заместителей к атомам бора карборановых ядер отражается на характере С—Н-связей. Например, показано существенное влияние электронных эффектов заместителей у атомов бора на интегральную интенсивность полосы валентного колебания С—Н в области 3060 cm^{-1} ¹⁰⁸ и равновесную СН-кислотность карборанов ¹⁰⁹.

* * *

*

В последнее время опубликован ряд работ, представляющих интерес для рассматриваемой проблемы. Декарбоксилирование окисных ртутных солей 9-о- и 9-м-карборанкарбоновых кислот под действием перекисных инициаторов или УФ-облучения приводит к солям 9-о- и 9-м-карборанил-ртути ¹¹⁰. На основе хлорангидрида 9-м-карборанкарбоновой кислоты и

гидроперекиси трет. бутила или оксиметил-трет-бутилперекиси синтезированы первые представители перекисей, содержащих систему связей $\text{B}-\text{C}-\text{O}-\text{O}^{111}$. Получены 9-амино-*m*- и 2-амино-*n*-карбораны и определены значения их pKa^{112} . В этой же работе уточнены значения pKa 9-карбокси-*o*-, 9-карбокси-*m*- и 2-карбокси-*n*-карборанов. Опубликованы подробные данные о синтезе 9-ацетил-*o*- и 9-ацетил-*m*-карборанов через соответствующие бис(карборанил)ртутные производные ¹¹³. LiAlH_4 предложен в качестве удобного симметризующего агента 9-хлормеркуркарборанов ¹¹³. В работе ¹¹⁴ отмечена необычайная химическая и термическая стабильность борталлированных карборанов по сравнению с их арильными аналогами. В работе ¹¹⁵ предложен новый метод введения заместителей к атомам бора карборанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Граймс*, Карбораны, «Мир», М., 1974.
2. *В. Н. Калинин*, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
3. *А. И. Климова*, Канд. дисс., МГУ, М., 1970.
4. *В. И. Станко*, Докт. дисс., МГУ, М., 1975.
5. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 473.
6. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, Там же, 1967, 2577.
7. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, Там же, 1971, 2310.
8. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, Там же, 1967, 2585.
9. *L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin*, J. Organometal. Chem., 16, 371 (1969).
10. *В. А. Братцев*, *В. И. Станко*, Ж. общ. химии, 39, 2144 (1969).
11. *В. Н. Калинин*, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1977.
12. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *Н. П. Скворцова*, *В. В. Гедымин*, Авт. свид. СССР № 507575 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 11.
13. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *В. В. Гедымин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1669.
14. *В. В. Коршак*, *Н. И. Бекасова*, *Л. Г. Комарова*, *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *В. М. Дмитриев*, Авт. свид. СССР № 539907 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 47.
15. *В. В. Коршак*, *Н. И. Бекасова*, *Л. Г. Комарова*, *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, Авт. свид. СССР № 569584 (1977); Бюлл. изобр., 1977, № 31.
16. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *Л. С. Подвесоцкая*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2310.
17. *L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, G. S. Dzarasova*, J. Organometal. Chem. 23, 303 (1970).
18. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 685.
19. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *В. В. Гедымин*, Ж. общ. химии, 40, 2653 (1970).
20. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *Б. А. Квасов*, *Э. И. Федин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2415.
21. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *В. В. Гедымин*, Ж. общ. химии, 44, 708 (1974).
22. *L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, E. G. Rys*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 5, 257 (1975).
23. *Т. В. Потапова*, *Б. М. Михайлов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2367.
24. *J. R. Roscoe, S. Kongpricha, S. Rapetti*, Inorg. Chem., 9, 1561 (1970).
25. *I. Ugi*, Angew. Chem., 70, 702 (1958).
26. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *В. В. Гедымин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1209.
27. *L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin*, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem., 1, 45 (1971).
28. *L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin*, Там же, 3, 93 (1973).
29. *Л. И. Захаркин*, *В. Н. Калинин*, *В. В. Гедымин*, Ж. общ. химии, 43, 1974 (1973).
30. *В. И. Станко*, *Ю. В. Гольтяпин*, Там же, 46, 1418 (1976).
31. *В. И. Станко*, *Ю. В. Гольтяпин*, *Т. П. Климова*, *Н. И. Кириллова*, *Ю. Т. Стручков*, Там же, 47, 2248 (1977).
32. *Н. И. Кириллова*, *Ю. В. Гольтяпин*, *Ю. Т. Стручков*, *В. И. Станко*, Ж. структ. химии, 17, 68 (1976).
33. *S. L. Clark, D. I. Mangold*, Пат. США № 3092664 (1963); С. А., 59, 11555 (1963).
34. *Л. И. Захаркин*, *И. В. Писарева*, *Р. Х. Биккинегов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 641.
35. *T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. I. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski*, Inorg. Chem., 2, 1089 (1963).
36. *M. F. Hawthorne, P. A. Wegner*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4392 (1965).

37. M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, Там же, 90, 896 (1968).
38. Б. М. Михайлов, Т. В. Потапова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1629.
39. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Там же, 1968, 1423.
40. Л. И. Захаркин, Э. И. Куклина, Л. С. Подвисоцкая, Там же, 1966, 1866.
41. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, И. П. Шепилов, Там же, 1966, 1286.
42. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, И. П. Шепилов, ДАН СССР, 174, 606 (1967).
43. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, A. P. Snyakin, B. A. Kvasov, J. Organometal. Chem., 18, 19 (1969).
44. R. G. Adler, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 6174 (1970).
45. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Ж. общ. химии, 43, 853 (1973).
46. В. Н. Калинин, Н. И. Кобелькова, Л. И. Захаркин, Там же, 47, 963 (1977).
47. В. Н. Калинин, Н. И. Кобелькова, А. В. Астахин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2376.
48. V. N. Kalinin, N. I. Kobelkova, A. V. Astahin, A. I. Gusev, L. I. Zakharkin, J. Organometal. Chem., 149, 9 (1978).
49. В. Н. Калинин, Н. И. Кобелькова, Л. И. Захаркин, Ж. общ. химии, 48, 938 (1978).
50. V. N. Kalinin, N. I. Kobelkova, L. I. Zakharkin, J. Organometal. Chem., 172, 391 (1979).
51. В. Ф. Миронов, В. И. Григос, С. Я. Печурин, Авт. свид. СССР № 412198 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 3.
52. В. Ф. Миронов, В. И. Григос, С. Я. Печурин, А. Ф. Жигач, Ж. общ. химии, 42, 2583 (1972).
53. В. Ф. Миронов, В. И. Григос, С. Я. Печурин, Авт. свид. СССР № 425913 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 16.
54. В. Ф. Миронов, В. И. Григос, С. Я. Печурин, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, ДАН СССР, 210, 601 (1973).
55. С. Я. Печурин, Канд. дисс., ГНИИХТЭОС МХП СССР, М., 1975.
56. С. Н. Гуркова, Н. В. Алексеев, А. И. Гусев, С. Я. Печурин, В. И. Григос, Ж. структ. химии, 18, 384 (1977).
57. В. С. Никитин, В. И. Григос, С. Я. Печурин, Ж. общ. химии, 46, 1508 (1976).
58. В. Н. Бочкарев, А. И. Поливанов, С. Я. Печурин, В. И. Григос, Там же, 43, 681 (1973).
59. В. Н. Бочкарев, А. Н. Поливанов, В. И. Григос, С. Я. Печурин, Там же, 43, 2407 (1973).
60. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, N. I. Kobelkova, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 6, 91 (1976).
61. В. И. Григос, С. Я. Печурин, А. Т. Гладченко, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 45, 2098 (1975).
62. В. Ф. Миронов, С. Я. Печурин, В. И. Григос, ДАН СССР, 230, 865 (1976).
63. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, Tetrahedron, 23, 1317 (1971).
64. А. И. Львов, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
65. В. В. Гедымин, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
66. W. H. Knoth, J. C. Saver, I. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 89, 4842 (1967).
67. W. H. Knoth, J. C. Saver, D. C. England, W. R. Hertler, L. L. Muetterties, Там же, 86, 3973 (1964).
68. В. Ф. Миронов, В. И. Григос, С. Я. Печурин, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, в сб. «Химия элементоорганических соединений», «Химия», Л., 1976, стр. 24.
69. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1713.
70. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Ж. общ. химии, 36, 1786 (1966).
71. В. А. Братцев, В. И. Станко, Там же, 40, 1664 (1970).
72. В. И. Станко, В. А. Братцев, Н. Н. Овсянников, Т. П. Клинова, Там же, 44, 2482 (1974).
73. В. А. Братцев, С. П. Князев, Г. Н. Данилова, Т. Н. Вострикова, В. И. Станко, Там же, 46, 2752 (1976).
74. В. Джерард, Химия органических соединений бора, «Химия», Л., 1966.
75. В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2353.
76. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, N. I. Kobelkova, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 6, 65 (1976).
77. А. В. Астахин, В. Н. Калинин, В. В. Романов, А. И. Гусев, Н. И. Кобелькова, Л. И. Захаркин, Ж. структ. химии, 19, 555 (1978).
78. J. Plešek, S. Heřmanek, Chem. and Ind., 1977, 360.
79. J. Plešek, S. Heřmanek, Coll. Czech. Chem. Commun., 43, 1325 (1978).
80. J. Plešek, Z. Janousek, S. Heřmanek, Там же, 43, 1332 (1978).
81. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, Т. Агаханова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2831.

82. Л. И. Захаркин, Л. В. Орлова, Там же, 1970, 2417.
83. Л. И. Захаркин, Л. В. Орлова, Там же, 1971, 1847.
84. Л. И. Захаркин, Л. В. Орлова, Там же, 1972, 209.
85. L. I. Zakhar'kin, L. V. Orlova, B. V. Lokshin, L. A. Fedorov, *J. Organometal. Chem.*, 40, 15 (1972).
86. Л. В. Орлова, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
87. Л. И. Захаркин, Л. В. Орлова, Л. И. Денисович, *Ж. общ. химии*, 42, 2217 (1972).
88. V. I. Bregadze, V. Ts. Kampel, N. N. Godovikov, *J. Organometal. Chem.*, 112, 249 (1976).
89. V. I. Bregadze, V. Ts. Kampel, N. N. Godovikov, Там же, 136, 281 (1977).
90. В. И. Брегадзе, В. Ц. Кампель, Н. Н. Годовиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1977, 1630.
91. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, Там же, 1977, 1885.
92. В. И. Брегадзе, В. Ц. Кампель, А. Я. Усятинский, Н. Н. Годовиков, Там же, 1978, 1467.
93. V. I. Bregadze, V. Ts. Kampel, A. Ya. Usatinskii, N. N. Godovikov, *J. Organometal. Chem.*, 154, C1 (1978).
94. В. Ц. Кампель, К. П. Бутин, В. И. Брегадзе, Н. Н. Годовиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1977, 1454.
95. В. Ц. Кампель, К. П. Бутин, В. И. Брегадзе, Н. Н. Годовиков, Там же, 1978, 1508.
96. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, Там же, 1978, 1226.
97. В. И. Брегадзе, В. Ц. Кампель, Н. Н. Годовиков, Там же, 1978, 1951.
98. V. I. Bregadze, V. Ts. Kampel, N. N. Godovikov, *J. Organometal. Chem.*, 157, C1 (1978).
99. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, 1950.
100. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, Там же, 1978, 252.
101. E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2712 (1973).
102. E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, Там же, 97, 6388 (1975).
103. E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, Там же, 96, 6770 (1974).
104. M. F. Hawthorne, T. E. Berry, P. A. Wegner, Там же, 87, 4746 (1965).
105. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 2632.
106. K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochemistry*, 18, 1 (1976).
107. В. И. Станко, В. В. Храпов, Т. А. Бабушкина, *Успехи химии*, 43, 1357 (1974).
108. Л. Е. Виноградова, Л. А. Лейтес, В. В. Гебымин, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 2817.
109. В. Н. Калинин, Э. С. Петров, М. И. Терехова, Н. И. Кобелькова, Л. И. Захаркин, А. И. Шатеништейн, Там же, 1976, 2828.
110. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, А. А. Эрдман, В. П. Прокопович, *ДАН СССР*, 243, 933 (1978).
111. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, *Ж. общ. химии*, 48, 2628 (1978).
112. В. Н. Калинин, Н. И. Кобелькова, Л. И. Захаркин, Там же, 50, 919 (1980).
113. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1979, 1886.
114. В. И. Брегадзе, А. Я. Усятинский, Н. Н. Годовиков, Там же, 1979, 1876.
115. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, В. А. Олишевская, Ж. С. Шаугумбетова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1980, 1691.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва