

УДК 539.27

## МЕЖЬЯДЕРНЫЕ РАССТОЯНИЯ В КАРБОРАНАХ

*В. С. Мастрюков, О. В. Дорофеева, Л. Б. Вилков*

Собранны и систематизированы структурные данные по различным карборанам, изученным в твердой и газовой фазах. Предложенное ранее разделение связей на полиэдрические и экзополиэдрические иллюстрировано дополнительными примерами. Показано, что понятие координационного числа помогает вскрыть закономерности в изменении полиэдрических расстояний С—С и В—С. Поскольку подобный подход оказался мало эффективным в приложении к связям В—В, то для этих расстояний сделана попытка оценить влияние электронных факторов на основании модифицированного индуктивного правила. Показано, что полиэдрические и экзополиэдрические расстояния С—Х и В—Х в карборанах подчиняются различным закономерностям.

Библиография — 66 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2377
II. Связи С—С . . . . .	2378
III. Полиэдрические связи С—В . . . . .	2383
IV. Полиэдрические связи В—В . . . . .	2384
V. Экзополиэдрические связи В—Х . . . . .	2386

## I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные исследования в области гидридов бора привели в конце 50-х и в начале 60-х годов к открытию нового класса органических производных бора — карборанов. Структурную основу карборанов составляют фрагменты полиэдрических боранов, включающие атомы углерода как неотъемлемую часть остова, в отличие, например, от алкилборанов, в которых углерод является заместителем. За короткое время эта область химии была настолько активно разработана, что возможности синтеза новых соединений кажутся сейчас почти безграничными. Интерес к карборанам в значительной степени обязан тем, что они как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении занимают стратегически важное положение на стыке многих областей химии: гидридов бора, элементоорганических соединений, комплексов переходных металлов и металлических кластеров. Эта общность особенно ярко проявилась в середине 60-х годов, когда были открыты металлокарбораны.

Первоначально наиболее подробно были изучены *клоzo*-карбораны, образующие замкнутые полиэдрические структуры. Включение атомов углерода в остов гидрида бора, сопровождающееся исчезновением мостиковых атомов водорода, значительно увеличивает термическую и химическую стабильность исходных систем. Большинство исследований проводилось с  $C_2B_{10}H_{12}$  и  $C_2B_5H_7$  и было направлено к созданию термостойких полимеров. Однако были найдены также и другие пути использования карборанов.

Еще до того, как полиэдричность карборанов была доказана непосредственными структурными методами, их строение было правильно

предсказано на основе косвенных соображений. Здесь особую роль сыграли как некоторые экспериментальные методы (ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопия), так и теоретические представления, в значительной степени разработанные американским исследователем Липскомбом\*. В частности, одной из простых основополагающих идей была отмеченная аналогия в строении *клоzo-карборанов*  $C_2B_{n-2}H_n$  и изоэлектронных им ионов  $B_nH_n^{2-}$ , например  $C_2B_4H_6$  и  $B_6H_6^{2-}$  и т. д. Бурное развитие химии карборанов было бы невозможно без точных сведений об их строении. Большая часть структурных результатов по замещенным карборанам получена с помощью рентгеноструктурного анализа их монокристаллов. Строение легколетучих низших карборанов установлено главным образом с помощью газовой электронографии и микроволновой спектроскопии.

Обычно сведения по строению карборанов входят в качестве составной части в обзоры по их химическим свойствам. Вследствие того, что накопился уже значительный материал, сбор и систематизация всех структурных данных представляется делом актуальным и целесообразным. Кроме того, возникает возможность обобщения этих экспериментальных данных и рассмотрения их с некоторой единой точки зрения, например на основе представлений о координационных числах (к. ч.).

Стереохимия углерода с к. ч. 2, 3 и 4 подробно изучена на примере органических соединений. Расширение координационных возможностей углерода проявляется в карборанах, в которых встречаются к. ч. 4, 5 и 6. Мы попытались в данном обзоре провести сопоставление этих двух интервалов к. ч., опираясь на данные по карборанам, полученные в газовой и кристаллической фазах. Полиэдрические и экзополиэдрические связи, образованные углеродом, рассматриваются отдельно; далее по аналогии проанализированы связи с участием атомов бора. Выделение экзополиэдрических расстояний в самостоятельную группу, предложенное нами на основе геометрических соображений<sup>1</sup>, получило независимое подтверждение при изучении фотоэлектронных спектров карборанов<sup>2</sup>.

Заранее нельзя ожидать, что такая достаточно формальная характеристика атома как его координационное число, будет оказывать единственное или хотя бы определяющее влияние на длину всех связей, которые образует данный атом. В особенности это может касаться систем со значительной делокализацией электронов, к которым относятся карбораны. Для подобных случаев может потребоваться дополнительный учет электронных факторов.

## II. СВЯЗИ С—С

В стереохимии органических соединений хорошо известно правило Стойчева, выражающее зависимость длины связи С—С от числа присоединенных к ней связей или атомов ( $n$  равно сумме к. ч. атомов, образующих связь, минус два):

$$r(C-C) = 1,299 + 0,040 n (\text{\AA}); \quad n = 2-6. \quad (1)$$

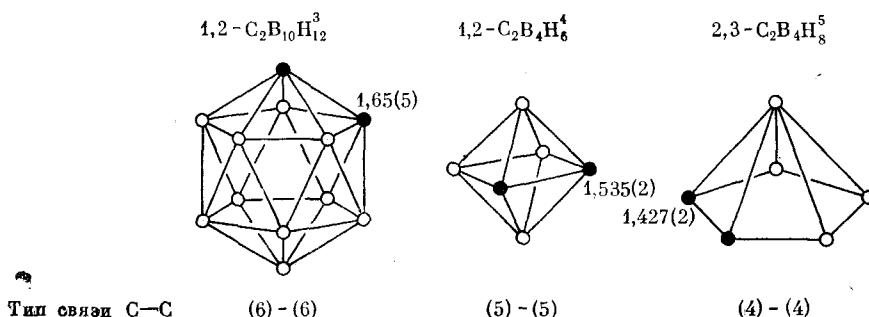
Это уравнение удовлетворительно воспроизводит длины связей С—С в диацетилене ( $n=2$ ), винилацетилене ( $n=3$ ), бутадиене ( $n=4$ ), про-

\* Липскомбу принадлежит также важная роль и в экспериментальном установлении строения многочисленных гидридов бора и карборанов с помощью рентгеноструктурного анализа. Его деятельность в этой области химии была отмечена присуждением ему Нобелевской премии за 1976 год.

пилене ( $n=5$ ) и этане ( $n=6$ ), являясь убедительной иллюстрацией полезности понятия о координационном числе. Было сделано множество различных попыток теоретического обоснования правила Стойчева (среди них теория орбитальной гибридизации, учет влияния делокализации электронов, стерических эффектов, электроотрицательности, ионности связи и т. п.), однако единого мнения на эту тему пока нет.

Возникает вопрос о возможности экстраполяции уравнения Стойчева в область более высоких к. ч. атома углерода, характерных для карборанов. Нами было показано<sup>1</sup>, что для связи С—С типа (6)—(6) (в скобках указаны к. ч. атомов углерода) уравнение (1) приводит к величине 1,699 Å, которая в пределах ошибки индивидуальных измерений согласуется со средней величиной 1,655 Å, найденной для 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ <sup>3</sup> и его производных.

Аналогичное рассмотрение дает для связей типа (5)—(5) и (4)—(4) значения 1,619 и 1,539 Å соответственно, что заметно отличается от приводимых ниже экспериментальных данных:



Столь сильное рассогласование побудило нас собрать дополнительные литературные данные по структурам карборанов, которые сведены в таблицу. Здесь для всех связей, за исключением связей типа (6)—(6), в качестве надстрочных индексов указаны координационные числа; причем для связей С—В первым приведено к. ч. атома углерода. Дополнительные буквенные индексы используются только для связей В—В и соответствуют их классификации по отношению к атомам углерода (см. стр. 2385).

Подавляющее большинство изученных соединений — *клизо*-карбораны; буквами (n) и (a) обозначены *нидо*- и *арахно*-карбораны соответственно. Карбораны с гетероатомами (1-CH<sub>3</sub>GaC<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, 1,12-CHPB<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и др.) в таблицу не включены.

Для связей С—С результаты в графической форме представлены на рис. 1. Рассмотрение этого графика позволяет отметить следующее.

1. Длина полиэдрических связей С—С в *клизо*- и *нидо*-карборанах линейно зависит от к. ч. атомов углерода, что описывается эмпирическим уравнением

$$r(C-C) = 1,074 + 0,058 n (\text{\AA}); n = 6, 8, 9, 10 \quad (2)$$

Как видно, для карборанов найденная зависимость располагается ниже, чем для углеводородов; причем прямые, отвечающие уравнениям (1) и (2), значительно расходятся в области низких значений к. ч., что и объясняет неудовлетворительные оценки длин связей типа (4)—(4) и (5)—(5) в карборанах по уравнению (1).

Длины связей в карборанах (в Å)

№	Молекула	С—С (полиэдриче- ские)	С—С (экзополиэдри- ческие)	С—В (полиэдрические)	В—В (полиэдрические)	Метод	Ссылки
1	1,5-C <sub>2</sub> B <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	—	—	1,556 <sup>(4)–(5)</sup>	1,853 <sup>(5)–(5)</sup>	Э	6
2	2,3-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (n)	1,419 <sup>(4)–(4)</sup>	—	1,500 <sup>(4)–(5)</sup> , 1,750 <sup>(4)–(6)</sup>	1,714 <sup>a</sup> , 1,772 <sup>(5)–(6)</sup> , ж, 1,790 <sup>(5)–(6)</sup> , б	Р	7
	»	1,427 <sup>(4)–(4)</sup>	—	1,538 <sup>(4)–(5)</sup> , 1,764 <sup>(4)–(6)</sup>	1,695 <sup>a</sup> , 1,816 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,821 <sup>(5)–(6)</sup> , ж	Э	5
3	2,3-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (n)	1,431 <sup>(4)–(4)</sup>	1,516 <sup>(4)–(4)</sup>	1,520 <sup>(4)–(5)</sup> , 1,763 <sup>(4)–(6)</sup>	1,705 <sup>a</sup> , 1,768 <sup>(5)–(6)</sup> , ж, 1,778 <sup>(5)–(6)</sup> , б	Р	7
4	C <sub>4</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (n) *	1,424 <sup>(4)–(4)</sup>	—	1,541 <sup>(4)–(4)</sup> , 1,697 <sup>(4)–(6)</sup> , 1,709 <sup>(4)–(6)</sup>	1,886 <sup>(4)–(6)</sup> , и	М	8
5	CB <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (n)	—	—	положение атома С не определено	1,759 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,781 <sup>a</sup> , 1,782 <sup>(5)–(6)</sup> , г, 1,830 <sup>a</sup>	М	10
6	1,2-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,535 <sup>(5)–(5)</sup>	—	1,618 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,621 <sup>(5)–(5)</sup>	1,723 <sup>(5)–(5)</sup> , ж, 1,745 <sup>(5)–(5)</sup> , д	Э	4
	»	1,540 <sup>(5)–(5)</sup>	—	1,605 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,627 <sup>(5)–(5)</sup>	1,721 <sup>(5)–(5)</sup> , ж, 1,752 <sup>(5)–(5)</sup> , д	М	11
7	1,6-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub> **	—	—	1,633 <sup>(5)–(5)</sup>	1,720 <sup>(5)–(5)</sup> , и	Э	6
	»	—	—	1,634 <sup>(5)–(5)</sup>	1,724 <sup>(5)–(5)</sup> , и	Э	12
8	CB <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	—	—	1,60 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,63 <sup>(5)–(5)</sup>	1,70 <sup>(5)–(6)</sup> , б, г, 1,72 <sup>(5)–(5)</sup> , г, 1,87 <sup>r</sup> , 1,89 <sup>b</sup>	М	14
	»	—	—	1,602 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,660 <sup>(5)–(5)</sup>	1,686 <sup>(5)–(6)</sup> , г, 1,690 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,756 <sup>(5)–(5)</sup> , г, 1,910 <sup>b</sup> , 1,921 <sup>r</sup>	Э	4
9	2,4-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	—	—	1,546 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,563 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,708 <sup>(5)–(6)</sup>	1,651 <sup>(5)–(5)</sup> , е, 1,815 <sup>(5)–(6)</sup> , в, 1,818 <sup>(5)–(6)</sup> , и	М	15
	»	—	—	1,537 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,558 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,717 <sup>(5)–(6)</sup>	1,659 <sup>(5)–(5)</sup> , е, 1,772 <sup>(5)–(6)</sup> , в, 1,852 <sup>(5)–(6)</sup> , и	Э	16
10	1,7-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	1,521 <sup>(5)–(4)</sup>	1,500 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,595 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,695 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,697 <sup>(5)–(6)</sup>	1,696 <sup>(5)–(6)</sup> , е, 1,772 <sup>(5)–(6)</sup> , е, 1,806 <sup>(5)–(6)</sup> , г, 1,842 <sup>a</sup> , 1,894 <sup>и</sup> , 1,902 <sup>е</sup>	Р	17
11	1,6-C <sub>2</sub> B <sub>7</sub> H <sub>9</sub>	—	—	положение атомов С не определено	1,712 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,784 <sup>r</sup> , 1,805 <sup>и</sup> , 1,976 <sup>a</sup> , 1,995 <sup>e</sup>	М	18
12	1,6-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	—	1,529 <sup>(5)–(4)</sup>	1,595 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,615 <sup>(5)–(6)</sup>	1,698 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,764 <sup>и</sup> , 1,772 <sup>r</sup> , 1,969 <sup>a</sup> , 1,984 <sup>е</sup>	Р	19
13	5,9-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>7</sub> H <sub>11</sub> (a)	—	1,559 <sup>(5)–(4)</sup>	1,672 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,704 <sup>(5)–(5)</sup> , 1,706 <sup>(5)–(6)</sup>	1,714 <sup>е</sup> , 1,725 <sup>a</sup> , 1,730 <sup>(5)–(6)</sup> , в, 1,777 <sup>6</sup> , 1,779 <sup>г</sup> , 1,819 <sup>b</sup> , 1,823 <sup>6</sup>	Р	20
14	1,2-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>7</sub> H <sub>9</sub> (n)	1,55 <sup>(5)–(5)</sup>	1,50 <sup>(5)–(4)</sup>	1,60 <sup>(5)–(5)</sup> , (5)–(6), 1,65 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,67 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,75 <sup>(5)–(5)</sup>	1,69 <sup>a</sup> , 1,75 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,78—1,81	Р	21
15	1,6-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	—	1,505 <sup>(5)–(4)</sup> , 1,527 <sup>(6)–(4)</sup>	1,597 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,600 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,632 <sup>(6)–(5)</sup>	1,681 <sup>(5)–(6)</sup> , б, 1,694 <sup>(5)–(6)</sup> , г, 1,783 <sup>а</sup>	Р	22
16	1,10-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	—	—	1,751, 1,776	1,797 <sup>е</sup> , 1,812 <sup>а</sup> , 1,828 <sup>б</sup> , 1,831 <sup>г</sup> , 1,861 <sup>и</sup>	Э	23
17	6,9-C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>9</sub>	—	1,52 <sup>(5)–(4)</sup>	1,60 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,67 <sup>(5)–(7)</sup> , 1,70 <sup>(5)–(6)</sup>	1,829 <sup>е</sup> , 1,850 <sup>r</sup>	Р	24
18	11-CH <sub>3</sub> -2,7-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> (n)	1,606 <sup>(5)–(6)</sup>	—	1,621 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,657 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,660, 1,677, 1,682, 1,707 <sup>(5)–(6)</sup> , 1,791	1,78 <sup>г</sup> , 1,80 <sup>б</sup> , 1,82 <sup>г</sup> , 1,85 <sup>а</sup> , 1,87 <sup>е</sup> , 2,06 <sup>8–7</sup> , 3, 1,734 <sup>6</sup> , 1,746 <sup>а</sup> , 1,752 <sup>а</sup> , 1,755 <sup>а</sup> , 1,774 <sup>6</sup> , 1,776 <sup>и</sup> , 1,784 <sup>а</sup> , 1,786 <sup>б</sup> , 1,792 <sup>б</sup> , 1,796 <sup>б</sup> , 1,800 <sup>и</sup> , 1,836 <sup>и</sup> , 1,849 <sup>и</sup> , 1,856 <sup>и</sup> , 1,920 <sup>а</sup>	Р	25

19	$C_4(CH_3)_4B_8H_8$ (н)	1,49 <sup>(5)-(5)</sup>	1,52 <sup>(5)-(4)</sup>	1,62—2,15 (ср. 1,78 <sup>(5)-(6)</sup> )	1,68—1,86 (ср. 1,78)	P	26
20	1,12- $C_2B_{10}H_{12}$	—	—	1,710	1,772 <sup>e</sup> , 1,792 <sup>r</sup>	Э	3
21	(1,12- $C_2B_{10}H_{11}$ ) <sub>2</sub>	—	—	1,709	1,756 <sup>e</sup> , 1,777 <sup>r</sup>	Р	27
22	1,12- $C_2I_2B_{10}H_{10}$	—	—	1,708	1,775 <sup>e</sup> , 1,777 <sup>r</sup>	Э	28
23	1,2- $C_2B_{10}H_{12}$	1,653	—	1,711 ***	1,798, 1,802 ***	Э	3
24	(1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ ) <sub>2</sub>	—	1,522	1,722	1,768, 1,777	Р	29
25	1,2- $C_2H_2B_{10}Cl_8H_2$	1,67	—	1,70, 1,73	1,75 <sup>a</sup> , 1,76 <sup>b</sup> , 1,78 <sup>b</sup> , 1,79 <sup>r</sup> , 1,81 <sup>a, *</sup> , 1,82 <sup>a</sup>	Р	30
26	1,2- $C_2(CH_2Br)_2B_{10}H_{10}$	1,64	1,52 <sup>(6)-(4)</sup>	1,71, 1,73	1,75 <sup>b</sup> , 1,76 <sup>a</sup> , 1,77 <sup>a</sup> , 1,78 <sup>**</sup> , 1,79 <sup>r</sup> , 1,81 <sup>a</sup>	Р	31
27	1,2- $C_2H_2B_{10}Br_2H_8$	1,63	—	1,71, 1,73	1,73 <sup>a, *</sup> , 7,74 <sup>b</sup> , 1,76 <sup>b, *</sup> , 1,78 <sup>a</sup> , 1,80 <sup>r</sup>	Р	32
28	1,2- $C_2(CH_3)_2B_{10}Br_4H_8$	1,65	1,51 <sup>(6)-(4)</sup>	1,71, 1,73	1,76 <sup>b</sup> , 1,77 <sup>a</sup> , 1,78 <sup>a, r, *</sup> , 1,79 <sup>a, b</sup>	Р	33
29	1,2- $C_2H_2B_{10}Br_3H_7$	1,65	—	1,70, 1,71	1,74 <sup>b, *</sup> , 1,78 <sup>b</sup> , 1,80 <sup>a, b, r</sup>	Р	34
30	(1,2- $C_2B_{10}H_{10}CO$ ) <sub>2</sub>	1,645	1,520 <sup>(6)-(3)</sup>	1,715, 1,745	1,760 <sup>b</sup> , 1,767 <sup>b</sup> , 1,771 <sup>r</sup> , 1,781 <sup>b</sup> , 1,782 <sup>a</sup> , 1,785 <sup>a</sup> , 1,792 <sup>**</sup>	Р	35
31	1,2- $C_2B_{10}(CH_3)_4H_8$	1,663	1,504 <sup>(6)-(4)</sup>	1,706, 1,757	1,767 <sup>r</sup> , 1,768 <sup>b</sup> , 1,771 <sup>b</sup> , 1,774 <sup>a</sup> , 1,777 <sup>a</sup> , 1,785 <sup>**</sup>	Р	36
32	1,2- $C_2H(C_4H_9)B_{10}H_{10}$	1,670	1,562 <sup>(6)-(4)</sup>	1,714	1,766—1,791 (ср. 1,777)	Р	37
33	1,2- $C_2(CH_3)[Si(CH_3)_3]B_{10}H_{10}$	1,669	1,524 <sup>(6)-(4)</sup>	1,718	1,766—1,790 (ср. 1,777)	Р	37
34	$C_6H_5CO-1,2-C_2B_{10}H_{11}$	1,62	—	1,71	1,76—1,81 (ср. 1,78)	Р	38
35	1,2- $C_2(CH_3)_2B_{10}(C_6H_5)H_9$	1,70	1,52 <sup>(6)-(4)</sup>	1,69	1,71—1,86 (ср. 1,76)	Р	39
36	1,2- $C_2H_2B_{10}(CH_3C_6H_4)H_9$	1,62	—	1,69	1,69—1,86 (ср. 1,78)	Р	39
37	$(CH_3)_2Ge(1,2-C_2B_{10}H_{10})_2PC_6H_5$	1,678	—	1,722	1,762—1,794 (ср. 1,778)	Р	40
38	$(CH_3)_2Sn(1,2-C_2B_{10}H_{10})_2, CHOCH_3$	1,71	1,51 <sup>(6)-(4)</sup>	1,73	1,66—1,99 (ср. 1,81)	Р	40
39	$CH_2(1,2-C_2B_{10}H_{10})_2PCH_3$	1,655	1,518 <sup>(6)-(4)</sup>	1,724	1,754—1,798 (ср. 1,770)	Р	41
40	(1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ ) <sub>2</sub> AsCH <sub>3</sub>	1,650	1,529	1,729	1,73—1,81 (ср. 1,772)	Р	41
41	1,7- $C_2B_{10}H_{12}$	—	—	1,720 ***	1,791, 1,817, 1,831 <sup>**</sup> ***	Э	3
42	1,7- $C_2H_2B_{10}Br_2H_8$	—	—	1,64, 1,68, 1,74	1,70 <sup>b</sup> , 1,72 <sup>a</sup> , 1,77 <sup>a</sup> , 1,80 <sup>b</sup> , 1,81 <sup>a</sup> , 1,83 <sup>r</sup> , 1,89 <sup>a</sup>	Р	42
43	1,7- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	—	—	1,70	ср. 1,75	Р	43
44	1,7- $C_2H_2B_{10}H_7CH_3ClI$	—	—	1,69, 1,71, 1,74	1,78 <sup>b</sup> , e, a, 1,80 <sup>b</sup> , 1,83 <sup>r</sup> , 1,87 <sup>a</sup> , 1,93 <sup>**</sup>	Р	44
45	1,7- $C_2H_2B_{10}Br_3H_7$	—	—	1,71, 1,72	1,73 <sup>b</sup> , 1,75 <sup>a</sup> , e, 1,76 <sup>a</sup> , 1,79 <sup>b</sup> , 1,80 <sup>r</sup> , 1,82 <sup>**</sup>	Р	45
46	1,7- $C_2(CH_3)_2B_{10}Cl_2H_8$	—	1,56 <sup>(6)-(4)</sup>	1,72, 1,73	1,74 <sup>a</sup> , 1,76 <sup>b</sup> , 1,79 <sup>r</sup> , e, 1,81 <sup>b, *</sup> , 1,84 <sup>a</sup>	Р	46
47	1,7- $C_2H(CH_3)B_{10}Br_3H_7$	—	1,49 <sup>(6)-(4)</sup>	1,73—1,75 (принималось равенство всех длин связей в икосаэдре)		Р	47
48	1,7- $C_2H_2B_{10}Cl_8H_7$	—	—	1,680, 1,689, 1,691	1,757 <sup>e</sup> , 1,761 <sup>a</sup> , 1,765 <sup>a</sup> , 1,772 <sup>b</sup> , 1,774 <sup>r</sup> , 1,776 <sup>b</sup> , 1,791 <sup>a</sup>	Р	48
49	1,7- $C_2(C_6H_5)B_{10}H_{10}$	—	1,52 <sup>(6)-(3)</sup>	1,70, 1,74	1,75 <sup>a</sup> , 1,78 <sup>b</sup> , 1,79 <sup>b</sup> , e, 1,80 <sup>a, b, r</sup>	Р	49

П р и м е ч а н и я: Используемые методы исследования: Э — электронография, Р — рентгеноструктурный анализ, М — микроволновая спектроскопия.

\* Известно также электронографическое исследование  $C_4B_2(CH_3)_6$ <sup>9</sup>. Эти данные представляются ненадежными, так как они сильно отличаются от результатов для незамещенной молекулы.

\*\* Микроволновым методом исследована молекула 2-Cl-1,6- $C_2B_4H_5$ <sup>18</sup>. Эти результаты не включены в таблицу вследствие их невысокой точности.

\*\*\* Для орто-карборана и его производных (№ 23—40) приведены значения двух типов связей C—B: C(1)—B(3) и C(1)—B(4) (нумерация атомов всегда по <sup>3</sup>), или их средняя величина. Для В—B приведены значения семи типов связей: B(3)—B(4) (ж), B(4)—B(5) (г), B(3)—B(8) (в), B(4)—B(8) (б), B(4)—B(9) (б), B(8)—B(9) (а) и B(9)—B(12) (а), или средние значения для части из них.

\*\*\*\* Для мета-карборана и его производных (№ 41—49) приведены значения трех типов связей C—B: C(1)—B(2), C(1)—B(4) и C(1)—B(5), или их средняя величина. Для В—B даны значения семи типов связей: B(2)—B(3) (н), B(2)—B(6) (з), B(4)—B(5) (г), B(4)—B(8) (в), B(4)—B(9) (б), B(5)—B(9) (б) и B(9)—B(10) (а), или средние значения для части из них.

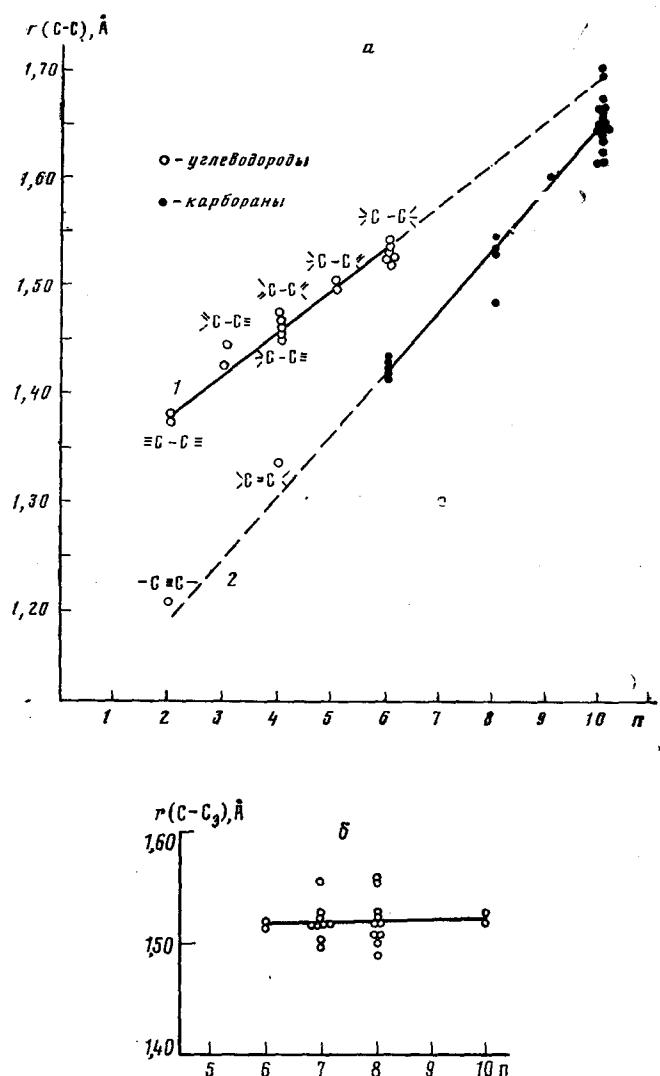


Рис. 1. Изменение длин связей C—C в карборанах и углеводородах в зависимости от числа ( $n$ ) соседних связей. *а*—Сплошная линия 1 отвечает зависимости длин связей в углеводородах (см. уравнение (1)), 2—зависимости полиэдрических расстояний в карборанах (см. уравнение (2)). Пунктиром показана экстраполяция уравнения (1) в область высоких к. ч. атома углерода и экстраполяция уравнения (2) в область малых к. ч. атома углерода. *б*—Зависимость для экзополиэдрических расстояний в карборанах (см. уравнение (3))

2. Экстраполяция уравнения (2) в область малых к. ч., показанная пунктиром, дает удовлетворительные оценки длин кратных связей  $C=C$  и  $C \equiv C$ . Это явление особенно интересно в свете того, что для связи (4)—(4) в  $C_2B_4H_8$  и  $C_4B_2H_6$  была постулирована значительная двоесвязанность<sup>7, 8, 50</sup>.

3. Экзополиэдрические связи  $C-C_9$  образуют специальную группу расстояний, мало зависящих от ближайшего окружения, что описывается

эмпирическим уравнением:

$$r(C-C_e) = 1,510 + 0,002 n (\text{\AA}); n = 6, 7, 8, 10. \quad (3)$$

Эти расстояния в среднем изменяются от 1,52 до 1,53 Å при увеличении  $n$  от 6 до 10, т. е. они практически постоянны и пересекаются с графиком, отвечающим уравнению (2), в области связей типа (6)–(4).

В целом данные по экзополиэдрическим расстояниям C–X в карборанах немногочисленны и по существу ограничиваются расстояниями C–C. Однако уже для случаев X=I, Si видно значительное влияние заместителя, поскольку связи C–I в 1,7-<sup>51</sup> и в 1,12-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>28</sup> значительно короче, а связь C–Si в 1,2-C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>37</sup> значительно длиннее, чем можно было ожидать исходя из стереохимических аналогий. Структурные данные для связей C–H не отличаются высокой точностью, поэтому они здесь не обсуждаются. Следует лишь отметить, что для карборанов характерны высокие значения частот колебаний связей C–H, свойственные этиленовым и ароматическим соединениям: причем при увеличении к. ч. атома углерода значения частот уменьшаются<sup>52</sup>.

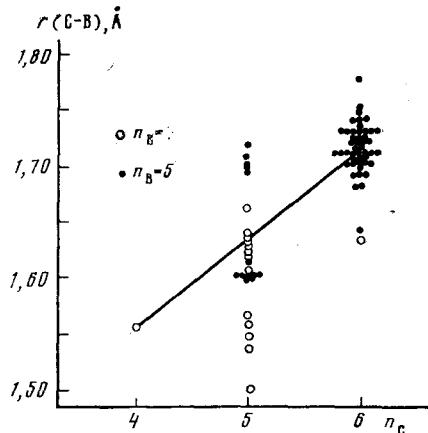
### III. ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ СВЯЗИ С–В

В наиболее симметричных *клоzo*-карборанах полиэдрические связи C–B зависят только от к. ч. атома углерода  $n_c$ :

$$r(C-B) = 1,249 + 0,077 n_c (\text{\AA}); n_c = 4, 5, 6. \quad (4)$$

С появлением данных по 1,10-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>23</sup> стало возможным оценить влияние к. ч. атома бора при постоянстве к. ч. атома углерода. Ниже для симметричных *клоzo*-карборанов с оставами C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>B<sub>8</sub> и C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> приводят-

Рис. 2. Изменение длин связей C–B в *клоzo*-карборанах в зависимости от к. ч. атома углерода ( $n_c$ ). Различные обозначения используются для разных к. ч. атома бора ( $n_B$ ). Прямая линия соответствует уравнению (4)



ся длины связей C–B с указанием к. ч. атомов, образующих связь:

$$C(5) - B(5) \quad 1,634 (4)^{12}$$

$$C(5) - B(6) \quad 1,602 (2)^{23}$$

$$C(6) - B(6) \quad 1,710 (11)^3$$

Из этого сравнения видно, что при изменении к. ч. атома B происходит меньшее изменение длины связи C–B, чем при изменении к. ч. атома C. Это оправдывает выбор в уравнении (4) в качестве переменного величины  $n_c$ . Если же воспользоваться предложенными в<sup>53</sup> атомными радиусами бора, то связь C–B(6) должна быть на 0,070 Å длиннее связи C–B(5).

Более сложная картина для связей С—В возникает, если учесть менее симметричные клоzo-карбораны и привлечь данные по нидо-карборанам (см. таблицу). Тогда становится ясно, что уравнение (4) применимо только по отношению к наиболее симметричным клоzo-карборанам. Можно считать, что многообразие длин связей С—В лучше характеризовать простейшей зависимостью в форме уравнения (4), учитывая отступления от него, которые для клоzo-карборанов показаны на рис. 2.

#### IV. ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В—В

Неопределенная роль к. ч. атома бора для связей С—В становится еще более заметной, если перейти к связям В—В даже в простейших клоzo-карборанах со следующими остоянами:

$C_2B_3$	$C_2B_4$	$C_2B_5$	$C_2B_8$	$C_2B_{10}$
(5) — (5) 1,853 (2)	(5) — (5) 1,724 (9)	(5) — (5) 1,659 (10)	(5) — (6) 1,772 (11)	(6) — (6) 1,850 (5) 1,852 (11)

(6) — (6)  
1,792 (7)  
1,829 (4)  
1,772 (13)

(соответствующие ссылки см. в таблице). По-видимому, расстояния В—В в большей степени зависят от таких электронных факторов, которые слабо связаны (или вообще не связаны) с к. ч. По аналогии можно отметить, что и в стереохимии органических соединений не все изменения расстояний С—С зависят от к. ч.: наиболее очевидными исключениями являются циклические углеводороды и молекулы с пространственными затруднениями<sup>54</sup>.

Аномально длинная связь В—В в 1,5- $C_2B_3H_5$ <sup>6</sup> согласуется с квантово-химическим описанием этой молекулы<sup>55</sup>, представляющей в виде бициклической системы, которая состоит из трех связей С—В—С и не имеет связей В—В. Для остальных случаев заметно постепенное увеличение расстояний В—В по мере возрастания к. ч. атомов бора. Качественно это согласуется с предложенными<sup>56</sup> атомными радиусами бора с различной координацией, однако количественные оценки имеют невысокую точность, даже в тех случаях, когда проводилась оптимизация геометрии<sup>55, 56</sup>.

В результате структурных исследований карборанов появились попытки выделить закономерности, касающиеся расстояний В—В.

1. В молекулах *n*-карборана 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$  и его производных<sup>3, 27, 28</sup>, а также в 1,10- $C_2B_8H_{10}$ <sup>23</sup> связи В—В, лежащие в основаниях пирамид, длиннее экваториальных связей.

2. Расстояние В—В, заключенное между двумя атомами углерода, является самым длинным в молекулах некоторых малых карборанов<sup>15-17, 22</sup>, а также в *m*-карборане 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$  и его производных<sup>3, 42, 44, 45</sup>.

3. В молекулах *o*-карборана, 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$  и его производных<sup>3</sup> проявляется тенденция к удлинению связей В—В вблизи атомов углерода.

Предложенные закономерности хотя и не являются общими (известны исключения<sup>18, 19, 34, 46, 48, 49</sup>), но представляют значительный интерес. Их можно связать с распределением зарядов на атомах бора и углерода, которые подчиняются так называемому индуктивному правилу<sup>57</sup>. Согласно этому правилу атомы бора становятся электроположительными, будучи связанными с атомами углерода. Индуктивное правило приобретает геометрический оттенок, если учесть, что связь между двумя электроположительными атомами бора должна быть непрочной и длинной, а увеличение отрицательного заряда на атомах должно сопровождаться упрочнением и укорочением связей. Отсюда следует, что наиболее длинные связи

В—В ожидаются вблизи атомов углерода, а наиболее короткие связи В—В максимально удалены от них.

В результате такого подхода становится ясно, что отмеченные эмпирические закономерности являются непосредственным следствием модифицированного индуктивного правила. Кроме того, возникает возможность более подробной количественной проверки применимости этого правила к изученным карборанам. С этой целью все связи В—В, приводимые в таблице, классифицированы по типам  $[k, l]$ ; цифры в скобках указывают, со сколькими атомами углерода связан каждый атом бора. Срав-

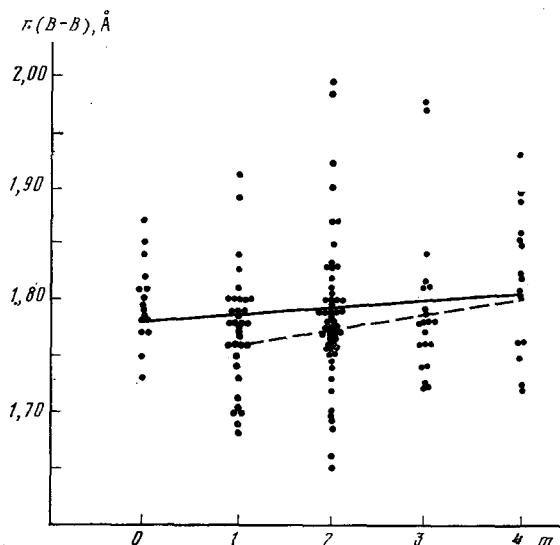
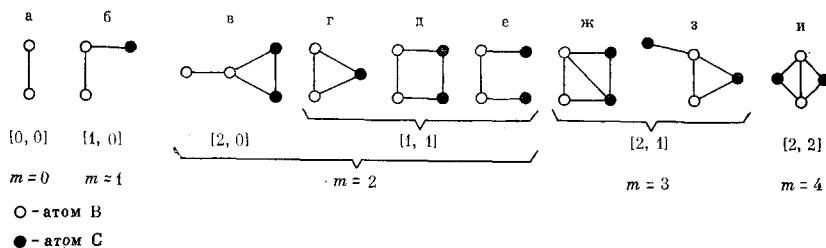


Рис. 3. Изменение длин связей В—В в клоzo-карборанах в зависимости от общего числа ( $m$ ) присоединенных атомов углерода. Сплошная линия соответствует уравнению (5). Пунктиром показана соответствующая зависимость для незамещенных карборанов  $C_2B_nH_{n+2}$

нение разных связей В—В ведется на основе суммарной характеристики  $m = k + l$ :



Результаты количественной обработки данных только по клоzo-карборанам представлены на рис. 3 и описываются уравнением

$$r(B-B) = 1,780 + 0,006 m (\text{\AA}); m = 0, 1, 2, 3, 4. \quad (5)$$

Для каждого типа связи В—В имеется значительный разброс значений, но средняя длина связи во всех случаях близка к 1,80 Å. Для того, чтобы исключить возможное влияние заместителей на распределение электрон-

ной плотности в осте, был проведен расчет с учетом данных только по незамещенным карборанам  $C_2B_nH_{n+2}$ . Окончательная зависимость изменилась несущественно, что показано на рис. 3 пунктиром.

Таким образом, проведенный анализ показал, что модифицированное индуктивное правило имеет ограниченную применимость, будучи справедливым только для некоторых молекул. В остальных случаях имеются заметные нарушения этого правила, приводящие к тому, что средние значения расстояний  $B-B$  практически не зависят от степени удаленности от атомов углерода в молекулах *клоzo-карборанов*.

#### V. ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ СВЯЗИ $B-X$

Связи  $B-Hal$  оказались наиболее изученными среди экзополиэдрических связей, образуемых атомами бора в карборанах. Их специфика по сравнению, например, с упоминавшейся связью  $C-I$  состоит в том, что все расстояния  $B-Hal$  в изученных карборанах<sup>13, 30, 32-34, 42, 43-48</sup>, где  $Hal=Cl, Br, I$ , на  $0,01-0,1 \text{ \AA}$  больше соответствующих расстояний в простейших соединениях типа  $BHal_3$ <sup>58 \*</sup>. Это согласуется с тем, что электроноакцепторные свойства карборанового ядра  $C_2B_{10}$  проявляются слабее по отношению к заместителям на атомах бора, чем к заместителям на атомах углерода<sup>59</sup>. Интересно также отметить, что в отличие от связей  $C-H$  (см. выше) частоты колебаний  $B-Cl$  в карборанах ниже, чем в молекулах  $BCl_4, BCl_3$ <sup>60</sup>.

Расстояния  $B-C$  в четырех изученных карборанах<sup>25, 36, 39</sup> составляют  $1,55-1,60 \text{ \AA}$ , что близко к расстояниям  $B-C$  в молекулах  $B(CH_3)_3$  ( $1,578 \text{ \AA}$ )<sup>61</sup> и  $1-CH_3B_5H_9$  ( $1,595 \text{ \AA}$ )<sup>62</sup> и к величинам, ожидаемым согласно уравнению (4) (см. рис. 2) для полиэдрических связей  $C-B$  с  $n_C=4$ . Для  $1,2-C_2B_{10}(CH_3)_4H_8$  это расстояние существенно длиннее ( $1,68 \text{ \AA}$ )<sup>44</sup>.

Расстояние  $B-B$  между двумя карборанильными системами в  $(1,2-C_2B_{10}H_{11})_2$  равно  $1,660 \text{ \AA}$ <sup>27</sup>, что заметно меньше полиэдрических расстояний того же типа, но близко к соответствующему расстоянию ( $1,686 \text{ \AA}$ )<sup>63</sup> между *клоzo-борановыми* фрагментами в  $10,10'-(B_{10}H_8 \cdot (S(CH_3)_2)_2$  и к расстоянию ( $1,678 \text{ \AA}$ )<sup>64</sup> в его аналоге  $2,2'-(1-B_9H_8S)_2$ .

\* \* \*

Из изложенного выше видно, что в настоящее время отдельные аспекты геометрического строения карборанов изучены достаточно подробно. Сюда прежде всего следует отнести строение *клоzo-карборанов*, особенно строение икосаэдрического карборана с оством  $C_2B_{10}$ . Накопленный материал позволяет провести классификацию межъядерных расстояний и вскрыть некоторые закономерности в изменении полиэдрических связей в карборанах. Гораздо менее изучены экзополиэдрические связи  $C-X$  и  $B-X$ , хотя они безусловно заслуживают специального систематического исследования.

За период подготовки статьи к печати появились два обзора<sup>65, 66</sup>, посвященных химии карборанов, что лишний раз указывает на бурное развитие этой области химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. S. Mastrykov, L. V. Vilkov, O. V. Doroфеева, J. Mol. Struct., 24, 217 (1975).
2. T. P. Fehlner, Inorg. Chem., 14, 934 (1975).
3. R. K. Bohn, M. D. Bohn, Там же, 10, 350 (1971).
4. E. A. McNeill, F. R. Scholer, Там же, 14, 1081 (1975).
5. E. A. McNeill, F. R. Scholer, J. Am. Chem. Soc., 99, 6243 (1977).

\* Исключением является лишь расстояние  $B-Cl$  в молекуле  $1,7-C_2H_2B_{10}H_7CH_3Cl$  ( $1,69 \text{ \AA}$ )<sup>44</sup>, которое несколько меньше, чем в  $BCl_3$ .

6. E. A. McNeill, K. L. Gallaher, F. R. Scholer, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, **12**, 2108 (1973).
7. F. P. Boer, W. E. Streib, W. N. Lipscomb, Там же, **3**, 1666 (1964).
8. J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, *J. Chem. Phys.*, **61**, 683 (1974).
9. J. Haase, *Z. Naturforsch.*, **28a**, 785 (1973).
10. C.-C. S. Cheung, R. A. Beaudet, *Inorg. Chem.*, **10**, 1144 (1971).
11. R. A. Beaudet, R. L. Poynter, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1899 (1970).
12. B. C. Маstryков, О. В. Дорофеева, Л. В. Вилков, А. В. Голубинский, А. Ф. Жигач, Б. Т. Лаптев, А. Б. Петрунин, *Ж. структ. химии*, **16**, 171 (1975).
13. G. L. McKown, R. A. Beaudet, *Inorg. Chem.*, **10**, 1350 (1971).
14. G. L. McKown, B. P. Don, R. A. Beaudet, P. J. Vergamini, L. H. Jones, *Chem. Commun.*, **1974**, 765.
15. R. A. Beaudet, R. L. Poynter, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2166 (1965).
16. E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Mol. Struct.*, **27**, 151 (1975).
17. H. Hart, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **7**, 1070 (1968).
18. K.-K. Lau, R. A. Beaudet, Там же, **15**, 1059 (1976).
19. T. F. Koetzle, F. E. Scarbrough, W. N. Lipscomb, Там же, **7**, 1076 (1968).
20. D. Voet, W. N. Lipscomb, Там же, **6**, 113 (1967).
21. J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.*, **1972**, 665.
22. T. F. Koetzle, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **9**, 2279 (1970).
23. E. G. Atavin, V. S. Mastryukov, A. V. Golubinskii, L. V. Vilkov, *J. Mol. Struct.*, **65**, 259 (1980).
24. C. Tsai, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4513 (1966).
25. Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, N. I. Kirillova, S. P. Knyazev, *J. Organomet. Chem.*, **141**, 133 (1977).
26. D. P. Freyberg, R. Weiss, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, **16**, 1847 (1977).
27. Н. И. Кириллова, А. И. Климова, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, *Ж. структур. химии*, **17**, 675 (1976).
28. A. Almenningen, O. V. Doroфеева, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, *Acta Chem. Scand.*, **A30**, 307 (1976).
29. L. H. Hall, A. Perloff, F. A. Mauer, S. Block, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3911 (1965).
30. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **3**, 1673 (1964).
31. D. Voet, W. N. Lipscomb, Там же, **3**, 1679 (1964).
32. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же, **5**, 1471 (1966).
33. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же, **5**, 1483 (1966).
34. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, Там же, **5**, 1478 (1966).
35. R. W. Rudolph, J. L. Pflug, C. M. Bock, M. Hodgson, Там же, **9**, 2274 (1970).
36. Н. И. Кириллова, М. Ю. Антипин, Ю. В. Гольятин, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 859.
37. Н. И. Кириллова, Т. В. Климова, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 2481.
38. А. В. Астахин, В. Н. Калинин, В. В. Романов, А. И. Гусев, Н. И. Кобелькова, Л. И. Захаркин, *Ж. структ. химии*, **19**, 555 (1978).
39. V. N. Kalinin, N. I. Kobel'kova, A. V. Astakhin, A. I. Gusev, L. I. Zakharkin, *J. Organomet. Chem.*, **149**, 9 (1978).
40. Н. Г. Бокий, А. И. Яновский, Ю. Т. Стручков, Н. Ф. Шемякин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 380.
41. А. И. Яновский, Н. Г. Фурманова, Ю. Т. Стручков, Н. Ф. Шемякин, Л. И. Захаркин, Там же, 1979, 1523.
42. H. Beall, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **6**, 874 (1967).
43. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **56**, 1917 (1966).
44. Н. И. Кириллова, Ю. В. Гольятин, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, *Ж. структ. химии*, **17**, 681 (1976).
45. A. A. Sayler, H. Beall, *Canad. J. Chem.*, **54**, 1771 (1976).
46. H. V. Hart, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **12**, 2644 (1973).
47. Н. С. Астахова, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, Н. С. Титова, *Ж. структ. химии*, **10**, 1063 (1969).
48. Н. И. Кириллова, А. И. Климова, Ю. Т. Стручков, В. И. Станко, Там же, **17**, 892 (1976).
49. А. В. Астахин, В. В. Романов, А. И. Гусев, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Н. Г. Лось, Там же, **18**, 406 (1977).
50. D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8692 (1972).
51. B. C. Маstryков, Л. В. Вилков, А. В. Голубинский, Е. Л. Осина, Е. Г. Атавин, *Ж. структ. химии*, **19**, 763 (1978).
52. L. A. Leites, L. E. Vinogradova, *J. Organomet. Chem.*, **125**, 37 (1977).
53. L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **16**, 2989 (1977).
54. Л. В. Вилков, В. С. Маstryков, Н. И. Садова, Определение геометрического строения свободных молекул, «Химия», Л., 1979.
55. C.-C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4158 (1970).

56. *M. J. S. Dewar, M. L. McKee*, Там же, 99, 5231 (1977).
57. *F. P. Boer, J. A. Potenza, W. N. Lipscomb*, *Inorg. Chem.*, 5, 1301 (1966).
58. *Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская*, *Ж. структ. химии*, 9, 889 (1968).
59. *P. Граймс*, Карабораны, «Мир», М., 1974, гл. 6, 7.
60. *Л. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, В. Т. Алексанян, С. С. Букалов*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 2480.
61. *L. S. Bartell, B. L. Carroll*, *J. Chem. Phys.*, 42, 3076 (1965).
62. *J. D. Wieser, D. C. Moody, J. C. Huffman, R. L. Hilderbrandt, R. Schaeffer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1074 (1975).
63. *O. P. Anderson, A. P. Schmitt*, *Inorg. Chem.*, 16, 1630 (1977).
64. *W. R. Pretzer, T. K. Hilty, R. W. Rudolph*, Там же, 14, 2459 (1975).
65. *В. И. Станко, В. А. Братцев, С. П. Князев*, *Успехи химии*, 48, 241 (1979).
66. *Е. В. Леонова*, Там же, 49, 283 (1980).

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет  
Институт высоких температур АН СССР, Москва

---