

УДК 547.431 : 547.481

КОБАЛЬТКАРБОРАНЫ

Е. В. Леонова

Обобщены и систематизированы результаты исследования химического поведения и методов синтеза кобальткарборанов. Дана классификация методов синтеза и рассмотрена область применения каждого из методов. Систематизированы методы идентификации кобальткарборанов. Химические свойства кобальткарборанов определяются строением и свойствами карборанового лиганда. Электронная конфигурация атома кобальта в различных кобальткарборанах изменяется в широких пределах (d^8-d^5). В обзоре представлены работы за 1965—1978 гг. и частично за 1979 г.

Библиография—229 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	283
II. Общая характеристика комплексов	283
III. Синтез кобальткарборанов	290
IV. Свойства полиэдрических π -комплексов кобальта	302
V. Полиэдрические <i>нидо</i> -кобальткарбораны	
VI. Карборансодержащие трехслойные сэндвичи	317
VII. σ -Содержащие карборановые комплексы кобальта	318
VIII. Кобальтсодержащие бораны	320

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на основе высших и низших карборанов известны полиэдрические π -комплексы металлов подгруппы Cu, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Разработаны препаративные методы их синтеза и интенсивно исследуются свойства этих соединений. Основные достижения в этой области изложены в ряде обзоров¹⁻¹¹. Исчерпывающая информация за период с 1965 по 1972 г. представлена в обзоре¹². Цель настоящей публикации — выделить из общего многообразия полиэдрических π -комплексов переходных металлов комплексы кобальта как наиболее типичные представители этого класса соединений, привлекающие к себе особое внимание исследователей.

II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ

В 1965 г. были синтезированы первые карборановые π -комплексы железа и кобальта общей формулы $[(B_9C_2H_{11})_2M]^{z-}$ ($M=Fe, Co, z=2, 1$), формальные аналоги соединений типа ферроцена и катиона кобальтициния. В этих комплексах атомы железа и кобальта координированы с дикарболлид-дианионом^{13, 14}. Результаты рентгеноструктурного анализа металлокарборанов^{15, 16}, данные их спектров ЯМР ¹¹B, ЯМР ¹H и ЯКР¹⁷, а также магнитные, электронные¹⁸ и электрохимические свойства соединений согласуются с предположением о сэндвичевой природе связи металл — лиганд в этих π -комплексах. Возможность существования металлокарборанов следует из квантовомеханического описания дикарболлид-иона^{19, 20}. Основой этого расчета является предполо-

жение об образовании пятью АО открытой пентагональной поверхности B_3C_2 трех связывающих и двух антисвязывающих МО^{19, 20}. Заполнение связывающих МО шестью электронами делает дикарболлид-ион изоэлектронным и изоструктурным аналогом Sr -аниона ($Sr=C_3H_3$) (см. также¹²).

В настоящее время кроме соединений типа $[(B_nC_2H_{n+2})_2Co]^-$ известны также Sr -содержащие комплексы общей формулы $(\eta^5-CrCo)_mB_nC_2H_{n+2}$ ($m=1-4$; $n=3-10$).

Одним из качественных признаков устойчивости металлокарборанов является соблюдение эмпирического правила о количестве электронов, необходимом для образования π -комплекса с учетом связей в лиганде. Показано²¹, что данное количество электронов определяется по формуле $2k+14$, где k — число вершин в полиэдре металлокарборана. Например, в случае $SrCoB_9C_2H_{11}$ ($m=1$, $n=9$; 12 вершин) всего имеется 60 электронов, в число которых входит 5е от Sr -лиганда, 9е, атома кобальта, 11е от одиннадцати атомов водорода, 27е от девяти атомов бора и 8е от двух атомов углерода. На образование всех CN - и BN -связей используется 22е, а остальные 38е участвуют в образовании связей в π -комплексе и число их рассчитывается по эмпирической формуле $2k+14$ ($k=12$)²¹. Для биметаллокарборанов $(\eta^5-CrCo)_2B_nC_2H_{n+2}$ используют формулу $2k+26$ ²¹.

Устойчивость комплексов и их химические свойства зависят от формальной степени окисления (ф. с. о.) металла и общего заряда π -комплекса. Более стабильны те комплексы, общий заряд которых меньше и атом металла которых имеет обычную ф. с. о. В то же время высокий молекулярный заряд π -комплекса и нехарактерная ф. с. о. металла понижают стабильность соединения²¹ (см. также гл. IV). Молекулярная геометрия кобальткарборана также влияет на устойчивость этих комплексов. Наиболее устойчивы соединения, полиэдр которых имеет форму икосаэдра²². В случае дикобальткарборанов наличие прямого $Co-Co$ взаимодействия стабилизирует систему²³; однако при повышенной температуре более устойчивы те соединения, в полиэдре которых атомы кобальта не занимают соседних вершин. Такое расположение не мешает более интенсивному колебанию Sr -колец²³.

Существует мнение²¹, что комплекс типа $SrCoB_nC_2H_{n+2}$ можно рассматривать как гетерокарборан, в котором BN -фрагмент замещен изоэлектронным $SrCo$ -фрагментом. Полагают, что подобно BN -фрагменту группа $SrCo$ предоставляет для связывания три орбитали и два электрона^{21, 24}. Данная концепция в первом приближении довольно хорошо объясняет и предсказывает некоторые химические и физико-химические свойства кобальткарборанов, в частности существование ряда аналогий в химии кобальткарборанов и карборанов²⁵. Примером могут служить реакции полиэдрического расширения и сжатия, полиэдрической перегруппировки, реакция электрофильного бромирования. Однако учитывая определенный формализм, заложенный в основе этой концепции, необходимо с осторожностью использовать ее при обсуждении химических и физико-химических свойств кобальткарборанов. Прежде всего отметим, что симметричные комплексы типа $[(B_nC_2H_{n+2})_2Co]^-$, не содержащие $SrCo$ -фрагмента, также обладают рядом свойств, подобных свойствам карборанов и несимметричных кобальткарборанов типа $SrCoB_nC_2H_{n+2}$. Это те же реакции полиэдрического сжатия (см. гл. III), полиэдрической перегруппировки и электрофильного бромирования (см. гл. IV).

Кроме того, при изучении спектров ЯМР¹⁴B и ЯМР¹³C галогензамещенных кобальткарборанов ($[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]^-$, $[(9-Br-1,2-B_9C_2H_{10})_2Co]^-$ и $[(9,12-Br_2-1,2-B_9C_2H_9)_2Co]^-$) было установлено, что характер из-

менения электронной плотности при введении галогена носит общий характер для кобальткарборанов и икосаэдрических боранов и карборанов [26]. Наибольшее дезэкранирование наблюдается у атомов бора или углерода, занимающих противоположные вершины по отношению к галогензамещенным атомам бора. В комплексе $[(9,12\text{-Br}_2\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Co}]^-$ наиболее дезэкранированы атомы углерода, тогда как ближайшие к замещенным атомам В(9) и В(12) атомы В(5) и В(11) дезэкранированы в меньшей степени²⁶. Кроме того, на примере 3,1,2-($\eta^5\text{-Cr}$) $\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ методом ИК-спектроскопии показано, что координация дикарболлильного лиганда с атомом кобальта не уничтожает способности СН-группировки к образованию водородной связи²⁷. Далее, при рассмотрении фотоэлектронных спектров производных бис(дикарболлил)кобальта, содержащих в 8- и 8'-положениях мостиковый лиганд ($-\text{S}-\text{S}-$; $-\text{S}-$; $-\text{S}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{Me})-$; $-\text{S}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{S}-$; $-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{Me})-$; $-\overset{\oplus}{\text{O}}(\text{Me})-$) было показано, что, во-первых, внутри карборанового лиганда каждого производного происходит равномерное распределение зарядовой плотности на атомах бора, во-вторых, присутствие более электроотрицательного чем бор мостикового атома (S, $\overset{\oplus}{\text{S}}$, $\overset{\oplus}{\text{O}}$) вызывает смещение электронной плотности как с обоих карборановых лигандов, так и с центрального атома кобальта Со(III)²⁸. Все эти факты свидетельствуют о том, что, по-видимому, природа и характер связи внутри полиэдрического лиганда в результате координации не претерпевают глубоких и принципиальных изменений; это ведет к сохранению в кобальткарборанах свойств карборанов. Более того, если у $[(\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2})_2\text{Co}]^-$ присутствие отрицательного заряда вызывает некоторые аномалии, то нейтральные комплексы типа $\text{CrCoB}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ еще ближе по своим свойствам к соответствующим карборанам. Поэтому химические и физико-химические свойства кобальткарборанов в основном все-таки зависят от строения и свойств тех карборановых фрагментов, носителем которых они являются.

Из этого, однако, не следует, что роль металла в металлокарборанах несущественна. От природы атома металла зависит принципиальная возможность существования металлокарборана и его стабильность. В ряду Fe, Co, Ni атом кобальта, обладающий устойчивым электронным состоянием d^6 , образует диамагнитные комплексы, которые либо имеют низкий молекулярный заряд $[(\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2})_2\text{Co}]^-$, либо вовсе его не имеют $(\text{CrCoB}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2})$. В то же время в результате высокого молекулярного заряда комплекс $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{2-}$ легко окисляется ($\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$), превращаясь в парамагнитный комплекс $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2 \cdot \text{Fe}^{\text{III}}]^-$. Железо (электронная конфигурация d^5) является хорошим окислителем, что в основном определяет свойства парамагнитного комплекса. (О комплексах никеля см.¹²) Отметим также, что в результате координации в металлокарборанах происходит частичное перераспределение электронной плотности внутри карборанового лиганда.

Электронодонорное влияние С-замещенного дианиона $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ состоит из совокупности действия индуктивного эффекта ($+I$) и эффекта сопряжения ($+R$)²⁹. В координированном дикарболлильном лиганде направление действия индуктивного эффекта изменяется ($-I$), а характер эффекта сопряжения остается прежним ($+R$)^{29, 30}. Замещение в комплексе $[\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ дикарболлильного лиганда на циклопентадиенильный усиливает электроакцепторные свойства оставшегося С-замещенного дикарболлила²⁹. Сравнение величин констант σ_i и σ_R^0 , рассчитанных по методу Тафта, показывает, что $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{CoC}_5\text{H}_4$ -группа является более сильным акцептором, чем $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{10}$ -группа.

При изучении спектров ЯМР ^{11}B и ЯМР ^{13}C парамагнитных комплексов $\text{CrMB}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ ($n=6-9$, $\text{M}=\text{Cr}(\text{III}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Ni}(\text{III}), \text{Co}(\text{II})$) было показано, что, во-первых, происходит перераспределение плотности неспаренных электронов с несвязывающих орбиталей центрального атома металла на МО карборанового лиганда, а во-вторых, неспаренные электроны взаимодействуют не только с атомами, связанными с центральным атомом металла, но и с более удаленными атомами бора ³¹. В кобальткарборанах, содержащих два атома кобальта, можно ожидать еще

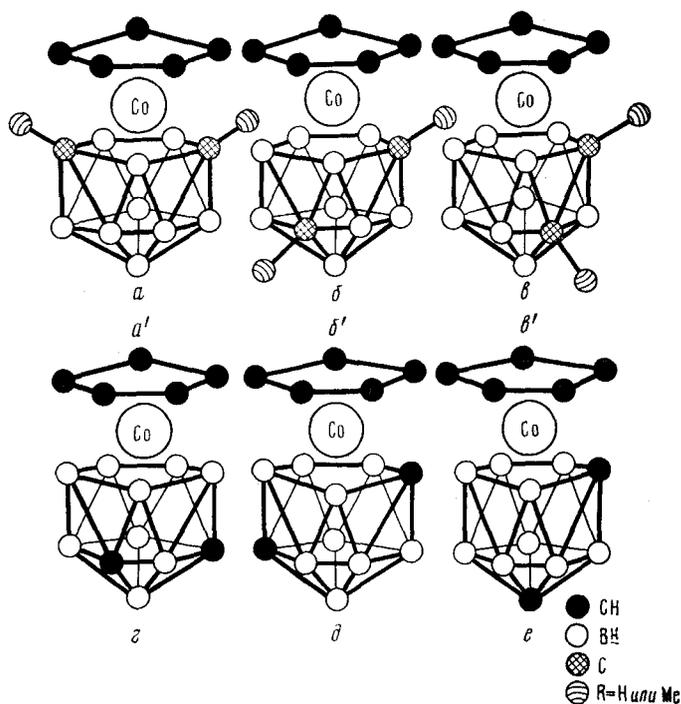


Рис. 1. Предполагаемые структуры изомеров (a—e), образующихся в процессе термической газофазной перегруппировки $3,1,2-(\eta^2\text{-Cp})\text{Co}(1,2\text{-R}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_3)$; $\text{R}=\text{H}$ (a—b), CH_3 (a'—b')

более глубоких изменений в распределении электронной плотности, особенно в случаях, когда в комплексе присутствует связь $\text{Co}-\text{Co}$. Поэтому увеличение числа атомов кобальта в полиэдрических π -комплексах должно, по-видимому, приводить к таким изменениям свойств, при которых эти новые соединения все менее будут походить на своих родоначальников (карборанов) и приближаться по свойствам к обычным кластерным соединениям кобальта. В процессе этого перехода можно ожидать появления нового типа соединений, обладающих уникальными свойствами, отличными от свойств карборанов и кластеров.

Теоретически ^{32, 33} возможно предсказать геометрию молекулы исходя из общего количества валентных электронов в полиэдре. В то же время установление строения и идентификация кобальткарборанов осуществляется при сопоставлении данных УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектров, а также величин окислительно-восстановительных потенциалов. Известно, что УФ-спектры кобальткарборанов *клозо*-строения * содержат полосу в области 600—650 ммк (зеленая и синяя окраска комплексов), тогда

* О номенклатуре комплексов см. ³⁴ и обзор ^{12, 193}.

как комплексы *нидо*-строения не поглощают в этой области и окрашены в красный и коричневый цвета ³⁵. Кроме того, изомеры кобальткарборанов, отличающиеся числом атомов углерода в открытой пентагональной поверхности, координированной с атомом кобальта, также имеют различия в УФ-спектрах. При переходе от одного изомера к другому в ряду $a \rightarrow b \rightarrow v \rightarrow g$ (рис. 1 при $R=H$) число атомов углерода уменьшается от двух до нуля, и параллельно с этим λ_{max} полосы, отнесенной к $d-d$ -переходу, претерпевает в УФ-спектрах комплексов гипсохромный сдвиг ⁶. Аналогичная картина наблюдается в УФ-спектрах изомеров 1,2,4-, 1,2,3- и 10,2,3- (η^5 -Cr)Co(Me₂B₈C₂H₈) ³⁶. Отметим также, что комплексы типа (CrCo)₂B_nC₂H_{n+2} ($n=6-8$), которые отличаются наличием или отсутствием связи Co—Co, также имеют характерные полосы поглощения в УФ-спектрах ³⁷.

ИК-спектры кобальткарборанов общей формулы (LCoV_nC₂H_{n+2})^z (L=Cr, z=0; L=B_nC₂H_{n+2}, z=-1) сохраняют все основные характерные частоты карборанового ^{35, 38} и Cr-лигандов ³⁹, причем в случае замещения в этих лигандах в ИК-спектрах комплексов наблюдаются те же изменения, что и в ИК-спектрах замещенных карборанов ³⁸ и Cr-комплексов кобальта ³⁹. В спектре комбинационного рассеяния образование связи металл — дикарболлил в [Co(B₉C₂H₁₁)₂]⁻ характеризуется очень интенсивной поляризованной линией при 180—300 см⁻¹, отнесенной к валентным колебаниям связи металл — дикарболлил ⁴⁰.

Применение тройного резонанса для наблюдения протонных спектров при одновременном подавлении сигналов по ядрам ¹¹B и ¹H позволяет делать однозначные отнесения резонансных линий ⁴¹. Таким образом, такие параметры в спектрах ЯМР ¹H ⁴¹ и ¹¹B ⁴²⁻⁴⁴, как химический сдвиг, интегральная интенсивность и константа спин-спинового расщепления, а также величина времени спин-решеточной релаксации T₁ ядер ¹¹B и ¹H ⁴⁵, с успехом используются для стандартных идентификаций металлокарборанов.

Кроме того, замещение в карборановом лиганде в CrCo(HCB₉H₉CR) приводит к изменению величины химического сдвига протонов Cr-кольца ⁴⁶. По мере увеличения числа атомов брома в CrCoB₉C₂H_{11-n}Br_n ($n=1-3$) сигнал от протонов Cr-кольца смещается в область слабых полей ⁴⁷. (О влиянии строения кобальткарборанов на величину потенциала восстановления см. гл. IV.) Однако наиболее надежные результаты при установлении строения полиэдрических структур получены с помощью дифракционных методов. Рентгеноструктурный анализ Cs[Co(B₉C₂H₁₁)₂] ⁴⁵ дает общий тип структуры *бис*-дикарболлилных комплексов кобальта. На рис. 2 ⁴⁸ и 3 ⁴⁹ изображены производные аниона *бис*-дикарболлилкобальта. В обоих случаях замещение происходит у атомов бора. В структуре аниона [Co(B₇C₂H₉)₂]⁻ (рис. 4) атом кобальта находится между пентагональными поверхностями B₅C₂, причем положение (6 или 9) одного из атомов углерода строго не установлено ⁴⁶.

Атом углерода в полиэдре [3,4-(η^5 -Cr)CoV₇CH₈]⁻ (рис. 5) имеет низкое координационное число (5) ⁵⁰, что согласуется с общим положением, согласно которому атом углерода в полиэдре карборанов и металлокарборанов занимает в основном вершину с низким координационным числом ^{51, 52}. Атом кобальта в (CrCoV₇CH₈)⁻ координирован с пятью атомами бора, причем три расстояния Co—B составляют 2,15—2,18 Å, а два — 1,97 и 1,98 Å ⁵⁰.

На рис. 6 и 7 изображены структуры двух *нидо*-комплексов 8,6,7-(η^5 -Cr)CoV₇C₂H₁₁ ⁵³ и (1,2-B₉C₂H₁₁-3,11'-Co-9'-C₅H₅N-7',8'-B₈C₂H₁₀)⁻ ^{54, 55}. Молекула CrCoV₇C₂H₁₁ имеет геометрию, подобную декаборану, с

тремя гетероатомами (С, С, Со) в открытой поверхности. Два атома водорода (Н(1) и Н(2)) занимают мостиковые положения⁵³. Карборановый лиганд $B_9C_2H_{10}$ в $(B_9C_2H_{11}CoB_8C_2H_{10}Pu)^-$ имеет открытую 6-ти-атомную поверхность С(7')В(2')В(6')В(10')В(9')С(8'), причем в координации с атомом кобальта участвуют четыре атома этой поверхно-

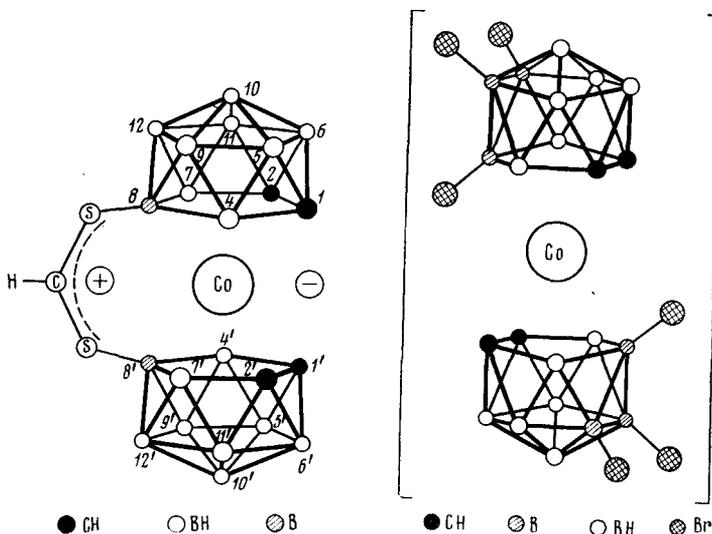


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Структура $[3,3'-Co(1,2-B_9C_2H_{10})_2]-S_2C+H$ ⁴⁸

Рис. 3. Структура $[Co(B_9C_2H_8Br_3)_2]^-$ -иона⁴⁹

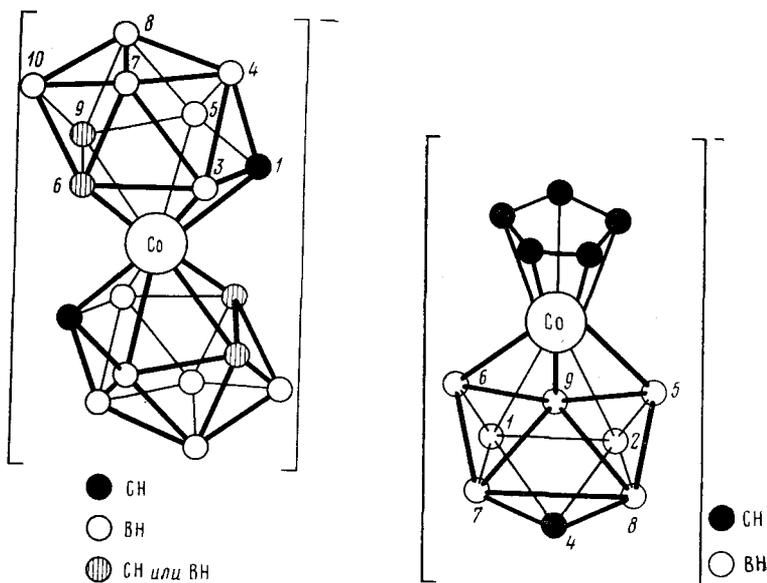


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Структура $[Co(B_7C_2H_9)_2]^-$ -иона¹⁶

Рис. 5. Структура $[CrCoB_7CH_8]^-$ -иона⁵⁰

сти^{54, 55}. Фрагмент пиридина связан с атомом бора. Положение экстраатома водорода не установлено.

Структура 2,9,1,10-(η^5 -CrCo)₂B₆C₂H₈ — искаженная квадратная антипризма (рис. 8), тогда как молекула 2,3,1,7-(η^5 -CrCo)₂B₈C₂H₁₀ представляет собой искаженный икосаэдр (рис. 9). В обоих полиэдрах атомы кобальта занимают соседние вершины и длина связи Co—Co составляет 2,489^{24, 52} и 2,389 Å⁵⁶ соответственно.

В комплексе [(η^5 -Cr)Co₂(B₈C₂H₁₀)₂]⁻ карборановые лиганды неэквивалентны и связь Co—Co отсутствует (рис. 10). Один из карборановых лигандов является бидентатным⁴⁴.

Рис. 6. Структура CrCoB₇C₂H₁₁⁵³

Рис. 7. Структура [B₉C₂H₁₁Co(B₈C₂·H₁₀C₈H₅N)]^{-54, 55} (мостиковый атом водорода не изображен)

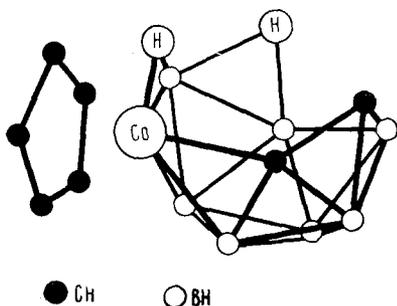


Рис. 6

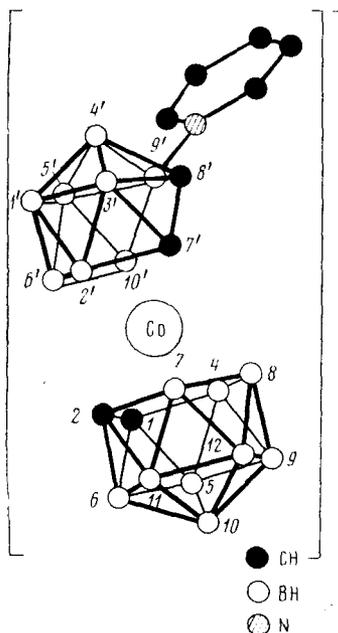


Рис. 7

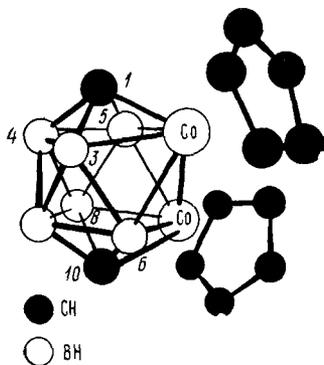


Рис. 8

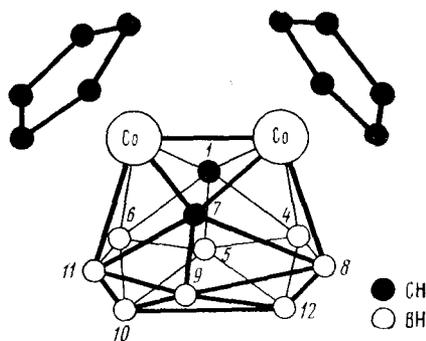


Рис. 9

Рис. 8. Структура (CrCo)₂B₆C₂H₈^{24, 52}

Рис. 9. Структура (CrCo)₂B₈C₂H₁₀⁵⁶

На рис. 11^{57, 58} и 12^{58, 59} изображены ди- и трикобальткарборановые комплексы, которые являются производными бидентатного дикарбаканастид-аниона $(B_8C_2H_{10})^{4-}$. В комплексе $(\eta^5-Cp)CoFe(Me_4B_8C_4H_8)$ присутствует связь Fe—Co. Молекула имеет вид двух пентагональных бипирамид, соединенных общей вершиной, которую занимает атом железа. Фрагмент В—Н является вершиной двух тригональных пирамид, основанием которых служат треугольные плоскости обеих пентагональных

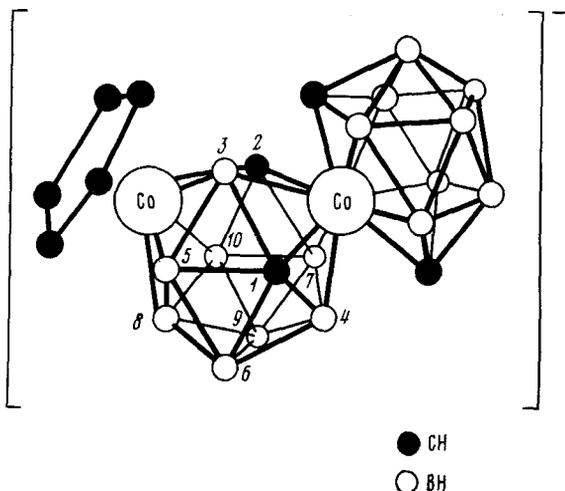


Рис. 10. Структура $(CpCoB_8C_2H_{10}CoB_8C_2H_{10})$ -иона⁴⁴

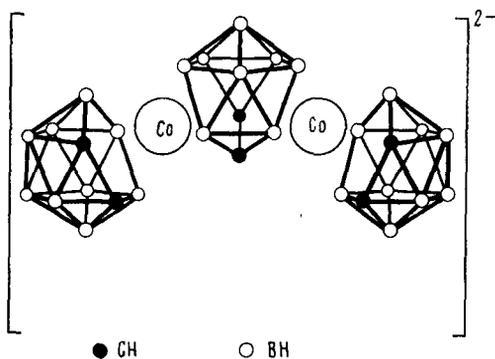


Рис. 11. Структура $(B_9C_2H_{11}CoB_8C_2H_{10}CoB_9C_2H_{11})^{2-}$ -иона⁵⁷

бипирамид. Система интересна тем, что содержит на два электрона меньше, чем следует ожидать в соответствии с количеством вершин в полиэдре^{60, 63}.

III. СИНТЕЗ КОБАЛЬТКАРБОРАНОВ

Существующие методы синтеза кобальткарборанов можно в основном разделить на три группы. Прежде всего это ряд методов, основанных на унификации продуктов частичной деградации карборанов и (или).

кобальткарборанов. К этому ряду следует отнести «прямой» синтез, где исходными служат *нидо*- и *арахно*-карбораны, а также кобальткарбораны ^{20, 61, 62, 64}, и метод полиэдрического сжатия, основанный на использовании кобальткарборанов. Затем отметим реакцию полиэдрического расширения, которая включает в себя восстановление полиэдрических *клозо*-карборанов и (или) кобальткарборанов нафталин-натрием и последующее взаимодействие образовавшихся анионов с CoCl_2 и CrNa .

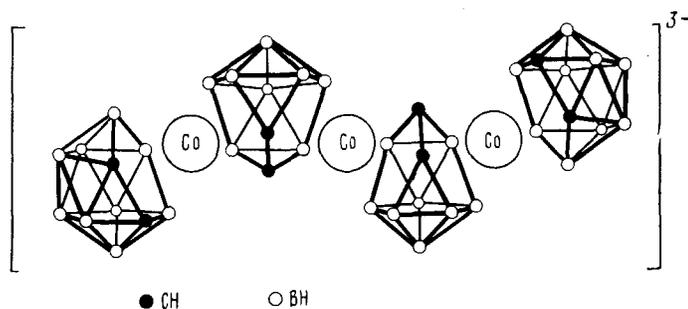
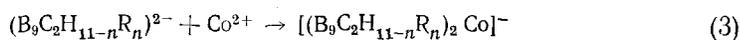
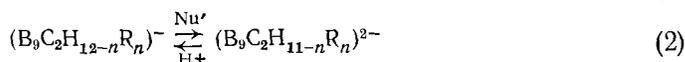
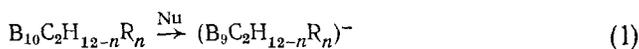


Рис. 12. Структура $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^{3-}$ -иона ⁵⁹

В результате этих превращений образуются кобальткарбораны ^{4, 52, 65, 66} и (или) ди- и трикобальткарбораны ⁶⁷⁻⁷⁰ соответственно, причем новый полиэдр содержит на одну вершину больше, чем исходный. Третьим методом является «прямой» синтез кобальткарборанов из карборанов в газовой фазе. Рассмотрим подробно каждый из указанных методов.

1. «Прямой» синтез полиэдрических *клозо*-кобальткарборанов из *нидо*- и *арахно*-карборанов

В общем виде метод можно представить следующей последовательностью реакций:



Атака сильных нуклеофилов (Nu — алкоголяты щелочных металлов ^{71, 72}, аммиак ⁷³, диалкил- ⁷³ и триалкиламины ⁷⁴, пиперидины ⁷⁵⁻⁷⁸, гидразины ⁷⁹⁻⁸³) на электроположительный атом бора ^{38, 84, 85} приводит к образованию аниона с открытой пентагональной поверхностью, над которой расположен атом водорода. Как показали исследования спектров ЯМР ¹¹B и ¹³C изомеров аниона дикарба-*нидо*-додекагидроундекабората (I—), связь между «экстра» атомом водорода и атомами бора имеет мостиковый характер. При этом в случае $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})^-$ ее можно рассматривать как трехцентровую мостиковую связь или как следствие динамического процесса $\text{B}(8)\text{—H—B}(4) \rightleftharpoons \text{B}(8)\text{—H—B}(7)$. В изомере $(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})^-$ предполагается существование мостика $\text{B}(8)\text{—H—B}(4)$ ⁸⁶. Анион $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12-n}\text{R}_n)^-$, являясь кислотой ($\text{p}K_a = 21,3$ ^{87, 88} $\text{R}=\text{H}$), легко реагирует с нуклеофильными реагентами (Nu' = Na ¹³, NaN ^{13, 89}, *n*-BuLi ⁹⁰) с образованием дианиона $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11-n}\text{R}_n)^{2-}$. В водной среде в

Кобальткарбораны, полученные «прямым» методом

	Соединение	Т. пл.	Выход, %	Исходный карборан	Нуклео- фил
1	$NMe_4[3, 1, 2-B_9C_2H_{11}]_2Co$	—	86	$1,2-B_{10}C_2H_{12}$	MeOH, MeOK
2	$Cs[3, 1, 2-B_9C_2H_{11}]_2Co$	>300	72	$B_{10}C_2H_{12}$	MeOH, MeOK
3	$Cs[(3, 1, 2-B_9C_2H_{11})_2Co]$	—	79	—	—
4	$Cs[(3, 1, 7-B_9C_2H_{11})_2Co]$	>350	80	—	—
5	$Cs[(3, 1, 7-B_9C_2H_{11})_2Co]$	—	90	—	—
6	$NMe_4[(3, 1, 2-PhB_9C_2H_{10})_2Co]$	290—293	70	$1,2-PhB_{10}C_2H_{11}$	MeOH, MeOK
7	$NMe_4[(3, 1, 2-6-PhB_9C_2H_{10})_2Co]$	275—277	62	$1,2-3-PhB_{10}C_2H_{11}$	EtOH, KOH
8	$NMe_4[(3, 1, 2-Me_2B_9C_2H_9)_2Co]$	273—275	63	$Me_2B_{10}C_2H_{10}$	MeOH, MeOK
9	$NMe_4[(3, 1, 2-\mu-1,2-(CH_2)_3B_9C_2H_9)_2Co]$	—	46	$(CH_2)_3B_{10}C_2H_{10}$	EtOH, KOH
10	$NMe_4[(3, 1, 2-1,2-(CH=CH_2)_2B_9C_2H_9)_2Co]$	273	51	$1,2-1,2-(CH=CH_2)_2B_{10}C_2H_{10}$	EtOH, KOH
11	$AsPh_4[(3, 1, 2-1,2-(3'-цикло-C_3H_5)_B_9C_2H_9)_2Co]$	203—204	53	$1,2-1,2-(3'-цикло-C_3H_5)_B_{10}C_2H_{10}$	EtOH, KOH
12	$NMe_4[(3, 1, 2-1,2-(1,4-дигидро-бензо)B_9C_2H_9)_2Co]$	125	30	$1,2-1,2-(1,4-дигидро-бензо)B_{10}C_2H_{10}$	KOH
13	$NMe_4[(3, 1, 2-1,2(бензо)B_9C_2H_9)_2Co]$	>300	50	—	—
14	$B_9C_2H_{11}CoC_5H_5$	247—248	72	$B_{10}C_2H_{12}$	MeOH,
15	$3, 1, 2-B_9C_2H_{11}CoC_5H_5$	246—248	15	—	MeOK
16	$[3, 1, 2-1-(CH_2OH)B_9C_2H_{10}]CoC_5H_5$	208—209	58	—	—
17	$[3, 1, 2-1-(CH_2OH)B_9C_2H_{10}]CoC_5H_5$	208—210	13	—	—
18	$[3, 1, 2-1-(CH_2CN)B_9C_2H_{10}]CoC_5H_5$	233—235	9	—	—
19	$[3, 1, 2-6-(CH_2=CH)B_9C_2H_{10}]CoC_5H_5$	191—192	60	$3-CH_2=CHB_{10}C_2H_{11}$	$C_5H_{10}NH$
20	$(3, 1, 2-6-NH_2B_9C_2H_{10})CoC_5H_5$	245—246	80	$3-NH_2B_{10}C_2H_{11}$	$C_5H_{10}NH$
21	$(3, 1, 2-9-ClB_9C_2H_{10})CoC_5H_5$	193—194	65	$9-ClB_{10}C_2H_{11}$	KOH, EtOH
22	$(3, 1, 2-9-IB_9C_2H_{10})CoC_5H_5$	191—192	70	—	—
23	$[3, 1, 2-1-Me-2-(COOMe)B_9C_2H_9]CoC_5H_5$	219—220	30	—	—
24	$[3, 1, 2-1-Me-2-(CF_3)B_9C_2H_9]CoC_5H_5$	146,5— 148,5	3,9	—	—
25	$NMe_4[3, 1, 2-B_9C_2H_{11}Co(CO)_2]$	—	17,6	—	—
26	$NMe_4[(2, 6, 7-B_7C_2H_9)_2Co]$	235	64,5	$B_7C_2H_{13}$	NaH
27	$NMe_4[(2, 1, 6-B_7C_2H_9)_2Co]$	240	53	$B_7C_2H_{13}$	NaH
28	$(2, 1, 6-B_7C_2H_9)CoC_5H_5$	158—159	36	$B_7C_2H_{13}$	NaH
29	$[(2, 3-Me_2B_4C_2H_4)_2CoH]^*$	—	34	$Me_2B_4C_2H_6$	NaH
30	$(NMe_4)_3[(B_{10}H_{10}CH)_2Co]$	—	—	$B_{10}H_{12}CNMe_3$	Na
31	$Cs_3 \cdot H_2O[(B_{10}H_{10}CH)_2Co]$	—	60	$B_{10}H_{12}CNMe_3$	Na
32	$(NMe_4)_3[(B_{10}H_{10}CH)_2Co]$	—	—	$B_{10}H_{12}CNMe_3$	Na
33	$(NMe_4)_3[(B_{10}H_{10}CNH_2Et)_2Co]$	—	—	$B_{10}H_{12}CNH_2Et$	основа- ние в воде
34	$(NMe_4)_2[(B_{10}H_{10}CNH_2)Co(B_{10}H_{10}CNH_3)]$	—	—	$B_{10}H_{12}CNH_3$	50% NaOH в воде
35	$NMe_4[(7-B_{10}H_{10}CH)CoC_5H_5]$	>300	85	—	—
36	$B_9H_9CHCoC_5H_5$	—	55	—	—
37	$NMe_4[(1,2-B_9H_9CHP)_2Co]$	—	13	—	—

ТАБЛИЦА 1

и реагенты, используемые при синтезе

Анион или его соль	Реагент	Полианион или его соль	Соединение кобальта	Ссылки
$\text{HNaMe}_3(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	$\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$	$(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$	CoCl_2	91
$\text{HNMe}_3(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	Na или NaH	$\text{Na}_2(3, 1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$	CoCl_2	14,20
$\text{HNMe}_3(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	40% NaOH в воде	$(3, 1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$	$\text{CoCl}_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{HNMe}_3(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	NaH	$\text{Na}_2(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$	CoCl_2	20
$\text{HNMe}_3(1,7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	50% NaOH в воде	$(3, 1, 7\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$	$\text{CoCl}_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{HNMe}_3(3, 1, 2\text{-PhB}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$	NaH	$\text{Na}_2(1,2\text{-PhB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$	CoCl_2	14,20
$\text{HNMe}_3[(\text{Ph})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]$	NaH	$(1,2\text{-6-PhB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})^{3-}$	CoCl_2	93
$\text{NHMe}_3(1,2\text{-Me}_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$	Na или NaH	$\text{Na}_2(1,2\text{-Me}_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9)$	CoCl_2	14,20
$\text{K}[(\text{CH}_2)_3\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	<i>n</i> -BuLi	—	CoCl_2	94
$\text{NHMe}_3\text{-}1,2\text{-}1,2(\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}$	NaH	$[1,2\text{-}1,2\text{-}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9]^{2-}$	CoCl_2	30
$\text{HNMe}_3[1, 2\text{-}1, 2\text{-}(3'\text{-цикло-} \text{C}_3\text{H}_4)\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	NaOH	$[1, 2\text{-}1, 2\text{-}(3'\text{-цикло-} \text{C}_3\text{H}_4)\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9]^{2-}$	CoCl_2	30
$\text{HNMe}_3[1, 2\text{-}1, 2\text{-}(1,4\text{-дигидробензо})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	NaH	$\text{Na}_2[1, 2\text{-}1, 2\text{-}(1,4\text{-дигидробензо})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9]$	CoCl_2	95
$[1, 2\text{-}1, 2\text{-}(бензо)\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]^-$	NaH	$[3, 1, 2\text{-}1,2\text{-}(бензо)\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9]^{2-}$	CoCl_2	95
$(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})^-$	Na или NaH	$(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$	CoCl_2	14
$\text{HNMe}_3(3, 1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	NaH, Na	$\text{Na}_2(3, 1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$	CoCl_2	20
$\text{K}[(\text{CH}_2\text{OH})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]$	KOH,	<i>in situ</i>	CoCl_2	46
$\text{K}[(\text{CH}_2\text{OH})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]$	EtOH	$\text{Ti}_2[(\text{CH}_2\text{OH})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	CoCl_2	46
$\text{K}[(\text{CH}_2\text{CN})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]$	TiOH	$\text{Ti}_2[(\text{CH}_2\text{CN})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	CoCl_2	46
—	KOH, MeOH	$\text{K}(6\text{-CH}_2=\text{CHB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$	CoCl_2	96
—	KOH, MeOH	$\text{K}(6\text{-NH}_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$	CoCl_2	96
—	KOH, MeOH ²	$\text{K}(9\text{-ClB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$	CoCl_2	96
—	KOH, MeOH	$\text{K}(9\text{-IB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$	CoCl_2	96
$\text{K}[(\text{Me})(\text{COOMe})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	TiOH	$\text{Ti}[(\text{Me})(\text{COOMe})\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9]$	CoCl_2	46
$\text{K}[(\text{Me})(\text{CF}=\text{CFCF}_3)\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10}]$	TiOH	$\text{Ti}_2[(\text{Me})(\text{CF}=\text{CFCF}_3)\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_9]$	CoCl_2	46
$\text{HNMe}_3(3, 1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})$	NaH	—	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	92
$\text{Na}_2(1, 3\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{11})$	—	—	CoCl_2	61,62
$\text{Na}_2(1,3\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{11})$	—	—	CoCl_2	61,62
$\text{Na}_2(1,3\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{11})$	—	—	CoCl_2	61,62
$\text{Na}(2,3\text{-Me}_2\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_5)$	—	—	CoCl_2	97,98
$\text{HNMe}_3(\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{CH})$	<i>n</i> -BuLi	—	CoCl_2	99,101
$\text{HNMe}_3(\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{CH})$	50% NaOH в воде	—	$\text{CoCl}_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$	99,101
—	—	$\text{Na}_3(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH})$	CoCl_2	100
—	—	—	$\text{CoCl}_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$	100
—	—	—	$\text{CoCl}_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$	99,100
$\text{Cs}(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_3)$	KOH, EtOH	—	CoCl_2	102
$\text{NMe}_4(6\text{-B}_9\text{CH}_{12})$	KOH, EtOH	$(\text{B}_9\text{CH}_{10})^{3-}$	$\text{CoCl}_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$	103
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2(7, 8\text{-B}_9\text{H}_{10}\text{CHP})$	NEt_3	—	CoCl_2	104

	Соединение	Т, пл.	Выход, %	Исходный карборан	Нуклео- фил
38	$\text{NMe}_2[(3, 1, 7\text{-B}_9\text{H}_9\text{CHP})_2\text{Co}]$	—	—	$1,7\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{CHP}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$
39	$\text{NMe}_2[3, 1, 7\text{-B}_9\text{H}_9\text{CHP})_2\text{Co}]$	—	77	—	—
40	$(1, 2\text{-B}_9\text{H}_9\text{CHPMe})_2\text{Co}$	276—278	29	$7, 8\text{-B}_9\text{H}_{10}\text{CHPMe}$	NEt_3
41	$(1, 7\text{-B}_9\text{H}_9\text{CHPMe})_2\text{Co}^{**}$	278—279	30	$7, 9\text{-B}_9\text{H}_{10}\text{CHPMe}$	NaN
42	$(1, 7\text{-B}_9\text{H}_9\text{CHPMe})_2\text{Co}^{**}$	232—234	29	$7, 9\text{-B}_9\text{H}_{10}\text{CHPMe}$	NaN
43	$(7, 8\text{-B}_9\text{H}_9\text{CHAs})\text{CoC}_5\text{H}_5$	250—251	—	$1, 2\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{CHAs}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$
44	$\text{Cs}[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})_2\text{Co}]$	—	—	$\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$	$n\text{-BuLi}$
45	$\text{Cs}[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})_2\text{Co}]$	—	—	$\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$	50% NaOH в воде
46	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})_2\text{Co}]$	287— 287,5	—	$\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$	$n\text{-BuLi}$
47	$(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})\text{CoC}_5\text{H}_5$	267,6— 268,5	—	$\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$	$n\text{-BuLi}$
48	$(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})\text{Co}(\text{PET}_3)_2$	—	—	$\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$	$n\text{-BuLi}$

* В качестве побочного соединения образуется также карборан $\text{Me}_4\text{B}_5\text{C}_4\text{H}_8$.

** Оптически активное соединение.

качестве нуклеофила используют NaOH ^{20, 91}. Координация дикарболлид-дианионов с ионами кобальта приводит к образованию симметричного полиэдра $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11-n}\text{R}_n)_2\text{Co}]^-$, изоэлектронного аналога кобальтициний-катиона. В присутствии Sr -аниона образуется нейтральный комплекс $\text{SrCoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11-n}\text{R}_n$. Действием дикарболлид-дианиона $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ получен $[3, 1, 2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{Co}(\text{CO})_2]^-$ — аналог соответствующего Sr -производного кобальта⁹².

В табл. 1 приведены полученные «прямым» методом карболлильные и дикарболлильные сэндвичевые π -комплексы кобальта. В графах 4 и 5 даны соответственно исходный карборан и нуклеофил (Nu), действующий на него. Далее в табл. 1 приведены образовавшиеся анион или его соль (графа 6), реагент взаимодействующий с ним (графа 7) и полианион или его соль (графа 8), полученный в результате их взаимодействия. Графа 9 посвящена соединению кобальта, реагирующего с анионом или полианионом с образованием π -комплекса.

Выбор нуклеофильного реагента для первых двух стадий зависит от природы карборана и прочности связи R — карборан³⁸. Синтез осуществляется в водной и спиртовой среде или в среде абсолютированного комплексообразующего растворителя (ТГФ, эфир, ДМЭ)²⁰.

Рассмотренный «прямой» синтез приобрел особое значение, когда был разработан его одностадийный вариант: к аниону $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12})^-$, полученному *in situ* щелочным метанолизом *o*-карборана $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$, добавлялись $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и C_5H_5 в присутствии избытка KOH ⁶⁴. Выход $(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ составляет 72%. Авторы отмечают⁶⁴, что оптимальный выход несимметричного комплекса достигается при использовании в качестве растворителя MeOH . Аналогично получен $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(2,3\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})$ ⁶⁴.

Несколько отличается от рассмотренного здесь метода синтез иона бис-(дикарбазапил) кобальта $[(\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Co}]^-$ ^{16, 61, 62}. Исходным соединением также служит *нидо*-карборан (рис. 13), который под действием гидроксида натрия превращается в дианион $(1,3\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ (рис. 14). Да-

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Анион или его соль	Реагент	Полианион или его соль	Соединение кобальта	Ссылки
$C_5H_{10}NH_2$ (1,7- $B_9H_{10}CHP$)	NaH	—	$CoCl_2$	105
$HNMe_3$ (1,7- $B_9H_{10}CHP$)	NMe_3	—	$CoCl_2$	104
—	—	—	$CoCl_2$	104, 105
—	—	—	$CoCl_2$	104, 105
—	—	—	$CoCl_2$	104, 105
$C_5H_{10}NH_2$ (7,8- $B_9H_{10}CHAs$)	NEt_3	—	$CoCl_2$	106
—	—	—	$CoCl_2$	107, 108
—	—	—	$CoCl_2 \times 6H_2O$	107, 108
—	—	—	$CoCl_2$	107
—	—	—	$CoCl_2$	107
—	—	—	$CoCl_2 \times (PEt_3)_2$	107

лее, анион $(1,3-B_7C_2H_{11})^{2-}$ вводят в реакцию с безводным $CoCl_2$, что сразу приводит к образованию полиэдрического *клозо*-комплекса $[(B_7C_2H_9)_2Co]^-$. В ходе реакции выделяется два моля водорода. Водород

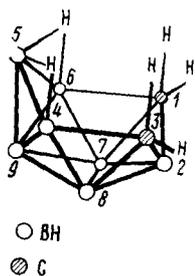


Рис. 13

Рис. 13. Структура 1,3-дикарба-нидо-нонаборана- $(13)^{38}$

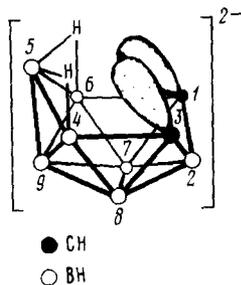


Рис. 14

Рис. 14. Предполагаемая структура 1,3-дикарба-нидо-ундекагидроборат-2-)-иона

образуется, вероятно, в результате отщепления двух мостиковых атомов водорода от аниона *нидо*-карборана (рис. 14). Строение иона *бис*-(дикарбазапил)кобальта¹⁶ изображено на рис. 4.

2. «Прямой» синтез полиэдрических дикобальткарборанов из кобальткарборанов

Ранее было установлено, что «прямой» синтез кобальткарборанов в ряде случаев сопровождается образованием ди- и трикобальткарборанов^{58, 64, 109, 110}. При основной дегградации $1,2-B_{10}C_2H_{12}$ выделены полиэд-

рические комплексы кобальта — производные бифункционального лиганда $(B_3C_2H_{10})^{4-}$ ^{58, 109}. Строение полученных биметаллического $(1,2-B_3C_2H_{11}-3,3'-Co-1',2'-B_3C_2H_{10}-6',3''-Co-1'',2''-B_3C_2H_{11})^{2-}$ (рис. 11) и триметаллического комплексов $\{(3,1,2-B_3C_2H_{11})Co(3,6,1,2-B_3C_2H_{10})_2 \cdot Co\}^{3-}$ (рис. 12) установлено методом рентгеноструктурного анализа ^{57, 99}. Было высказано предположение ⁵⁸, что возникновение этих полиэдрических комплексов является результатом частичной деградации образующегося в ходе реакции $[(B_3C_2H_{11})_2Co]^-$, что дает $[(B_3C_2H_{11})Co(B_3C_2H_{10})]^{3-}$. При взаимодействии последнего с Co^{2+} и $(B_3C_2H_{11})^{2-}$ образуется биметаллический комплекс, тогда как реакция двух этих анионов с Co^{2+} приводит к образованию триметаллического комплекса.

Вероятно, тот же принцип лежит в основе образования $3,6,1,2-(\eta^5-CrCo)_2B_3C_2H_9CH_2OH$ при щелочном расщеплении 1-оксиметил-окарборана $B_{10}C_2H_{11}CH_2OH$ действием КОН в абсолютном спирте и последующим добавлением C_5H_6 и $CoCl_2$ в присутствии избытка КОН; соединение получено с выходом 73% ¹¹¹.

В настоящее время щелочной алкоголиз кобальткарборанов с последующим взаимодействием образующегося аниона с M^{2+} ($M=Co, Fe$) и C_5H_6 является препаративным методом синтеза ди- и трикобальткарборанов ^{64, 70, 112}.

Реакцией $4,1,8-(\eta^5-Cr)CoB_{10}C_2H_{12}$ с КОН в EtOH и затем с $CoCl_2$ и C_5H_6 получен $4,5,1,8-(\eta^5-CrCo)_2B_3C_2H_{11}$. Соответствующее диметильное производное получено аналогично из $4,1,8-(\eta^5-Cr)Co(B_{10}C_2H_{10}-1,8-Me_2)$. Соединения выделены с выходом 43—58% ¹¹². Этот же метод позволяет получать гетеробиметаллокарбораны при проведении реакции в присутствии $FeCl_2$. Так были выделены и охарактеризованы $4,5,1,8-(\eta^5-Cr)_2-4-Co-5-Fe-B_3C_2H_{11}$ и его диметильное замещенное ¹¹². Кроме того, из $CrCo(6,7-B_{10}C_2H_{12})$ в EtOH при действии КОН, а затем избытка $FeCl_2$ и C_5H_6 получен $CrCo(B_3C_2H_{11})FeCr$ ¹¹³. Трикобальткарборан $\{(\eta^5Cr) \cdot CoB_3C_2H_{11} \}_2Co$ выделен при обработке $4,1,8-(\eta^5Cr)CoB_{10}C_2H_{12}$ в этаноле КОН и дальнейшей реакцией с $CoCl_2$ в отсутствие C_5H_6 ¹¹². Кобальткарборан $CrCoB_3C_2H_{11}$ является исходным для синтеза $3,6,1,2-(\eta^5-CrCo)_2B_3C_2H_{10}$. Реакцию проводят в MeOH, выход 57% ⁶⁴. Интересен синтез $[2,11,1-(\eta^5-CrCo)_2B_3C_2H_{10}]$, полученного реакцией Cr_2Co с $(1-B_3CH_{10})^-$ в присутствии амальгамы натрия ¹¹⁴.

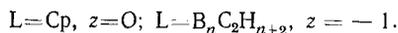
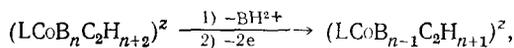
Наличие в *нидо*-комплексе $(\eta^5-Cr)CoB_3C_2H_7$ мостиковых атомов водорода с кислотными свойствами обуславливает его реакцию с NaH. При депротонировании образуется анион $(CrCoB_3C_2H_6)^-$, который взаимодействует с $CoCl_2$ и RC_5H_4Na ($R=H$ ^{62, 102}, Me, Et, $SiMe_3$ ¹¹⁶) в ППФ, что дает с умеренным выходом «трехслойный» сэндвич $1-(\eta^5-Cr)-7-(\eta^5-C_5H_4R)-1-Co-7-Co-2,3-B_3C_2H_5$ ^{70, 115, 116}. *нидо,клого*-Комплекс $[(Me_2B_3C_2H_5)Co(Me_2B_4C_2H_4)]^-$ реагирует с $CoCl_2$ и $NaCr$, образуя с низким выходом нейтральный комплекс $(\eta^5-Cr)Co(Me_2B_3C_2H_5)CoH \cdot (Me_2B_3C_2H_5)$ ⁹⁸.

В заключение отметим, что рассмотренный метод имеет простое синтетическое решение, препаративен и, как правило, не дает сложной смеси продуктов реакции. Недостатком метода является довольно ограниченный набор используемых исходных карборанов.

3. Метод полиэдрического сжатия

Метод включает в себя стадию частичной деградации кобальткарборана (удаление частицы $ВН^{2+}$) и последующую стадию окисления. Этим методом получают кобальткарбораны, молекулы которых содер-

жат на одну вершину меньше, чем исходный кобальткарборан^{110, 117, 118}. В общем виде реакция имеет вид:



В качестве нуклеофилов используют КОН, EtOH; окислителями служат H_2O_2 , FeCl_3 . Полагают, что реакция полиэдрического сжатия протекает через промежуточное образование нидо-комплексов^{35, 53}. Действительно, при обработке КОН в водной среде *клозо*-комплекса $(3,3\text{-Co}(1,2\text{-B}_2\text{H}_2^5 \cdot \text{H}_{11})_2)^-$ с выходом 63% образуется *нидо*-комплекс $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,9'\text{-Co-}7'8'\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{11})^-$. Окисление последнего действием H_2O_2 в щелочной среде дает *клозо*-комплекс $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,1'\text{-Co-}2',4'\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})^-$ ³⁵. Кроме того, $\text{CrCoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ в присутствии EtOH и FeCl_3 превращается в *нидо*-комплекс $\text{CrCoB}_7\text{C}_2\text{H}_{11}$, который при дегидрировании дает *клозо*-комплекс $\text{CrCoB}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ⁵³. Исследование промежуточных соединений в реакции полиэдрического сжатия $3,1,2\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ также согласуется с высказанным предположением³⁵.

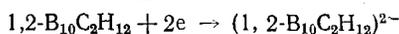
Реакция полиэдрического сжатия $3,1,2\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ приводит к образованию нормального продукта реакции $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ (63%) и кобальткарборана $2,6,7\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ^{117, 118}. Исходное соединение реагирует с КОН в смеси этиленгликоль — этанол — вода, затем образовавшийся красный раствор обрабатывают H_2O_2 . Предположение о строении $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ сделано на основании данных ЯМР ^1H и ЯМР ^{11}B ¹¹⁸ и известных структурных аналогий⁵⁴. Полученное соединение сохраняет *клозо*-геометрию исходного металлокарборана и является его низшим гомологом. Симметричный комплекс $[3,3\text{-}(1,2\text{-B}_9 \cdot \text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ в условиях реакции полиэдрического сжатия образует только соответствующий низший гомолог $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,1'\text{-Co-}2',4'\text{-B}_8\text{C}_2 \cdot \text{H}_{10})^-$ ¹¹⁸.

Переход к следующему гомологу металлокарборана (B_7) осуществляется при кипячении $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,1'\text{-Co-}2',4'\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})^-$ в этаноле в присутствии FeCl_3 ¹¹⁸. Полученное соединение (выход 11%) имеет строение $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,2'\text{-Co-}1',6'\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)^-$. Если в реакцию полиэдрического сжатия вступит полиэдрический комплекс $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$, то образующийся кобальткарборан $\text{CrCoB}_7\text{C}_2\text{H}_{11}$ не сохраняет *клозо*-геометрию исходного полиэдра¹¹⁸. В спектре ПМР этого соединения присутствуют два широких сигнала в области более сильных полей по сравнению с сигналом тетраметилсилана, свидетельствующих о наличии нетерминальных атомов водорода^{54, 119}. В связи с этим предполагают, что полученный комплекс имеет *нидо*-строение. В результате этой реакции было выделено также небольшое количество (2%), $6,7\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{Co} \cdot \text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9$ — обычного продукта реакции полиэдрического сжатия. При действии оснований на $3,1,7\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ и $1,2,3\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ наблюдается образование только гидроокиси кобальта¹¹⁸. Вероятно, в этом случае разрушение комплекса происходит быстрее, чем отщепление атома бора от полиэдра кобальткарборана. При действии этанольного раствора КОН на $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ образуется (с выходом 60%) полиэдрический комплекс $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(2\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$ ¹²⁰. Если в качестве исходного используют $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_{10}\text{C}_2\text{H}_{14}\text{Me}$, то выделяют $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co} \cdot (2\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$ и соответствующие *S*-метильное производное^{120, 121}.

4. Метод полиэдрического расширения

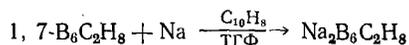
а) Реакция полиэдрического расширения карборанов

В отличие от первого метода («прямой» синтез), который основывается на использовании в качестве исходного *нидо*- и *арахно*-карборанов, основой реакции полиэдрического расширения являются сравнительно доступные *клозо*-карбораны $B_nC_2H_{n+2}$ ($n=4-10$). Подобно ароматическим бензойдным системам *клозо*-карбораны легко присоединяют два электрона, используя для этого несвязывающие и наиболее низкорасположенные антисвязывающие молекулярные орбитали. Впервые это было показано на примере 1,2- $B_{10}C_2H_{12}$ ¹²²:



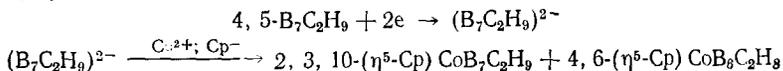
В результате эффекта Яна — Тейлора или других искажений происходит раскрытие структуры *клозо*-карборана. Образовавшийся дианион проявляет свойства комплексообразующего лиганда, способного реагировать с переходным металлом³.

Восстановление карборана 1,7- $B_9C_2H_8$ *³⁸ нафталин — натрием явилось экспериментальным подтверждением концепции полиэдрического расширения^{52, 123}:

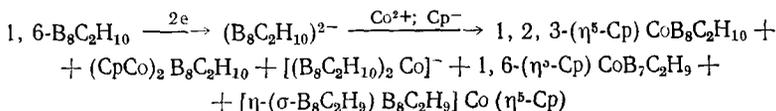


При действии на продукт восстановления избытком циклопентадиенида натрия в присутствии избытка $CoCl_2$ образуется 1,4,5-(η^5-Cp) $Co \cdot B_9C_2H_8$ ^{52, 123}. Соединение содержит на одну вершину больше, чем исходный $B_9C_2H_8$, и является типичным продуктом реакции полиэдрического расширения. Другим соединением, полученным в этой реакции, был биметаллический комплекс 2,9,1,10-(η^5-CpCo) $_2B_9C_2H_8$ ^{52, 123}, строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа⁵² (см. рис. 8). Этот комплекс получается в результате реакции полиэдрического расширения кобальткарборана, в данном случае образовавшегося 1,4,5-(η^5-Cp) $CoB_9C_2H_8$ (подробнее см. далее). Добавим, что реакция полиэдрического расширения 1,7- $B_9C_2H_8$, проводимая в отсутствие $CpNa$, дает симметричный комплекс $(Ph_4As)^+(4,5-B_9C_2H_8-1,1'-Co-4',5'-B_9C_2H_8)^-$ ⁵².

В реакцию полиэдрического расширения вступает карборан 4,5- $B_7C_2H_9$ ⁵²:



Оба изомера (1,6- и 1,10-) карборана $B_8C_2H_{10}$ ³⁸ в условиях реакции полиэдрического расширения дают симметричный и несимметричный полиэдрические π -комплексы кобальта^{52, 65}.



При комнатной температуре основным продуктом реакции (44%) является 1,2,3-(η^5-Cp) $CoB_8C_2H_{10}$. В этом случае изомера 1,10- $B_8C_2H_{10}$ реакция также протекает неоднозначно. Наряду с образованием 1,2,3-(η^5-Cp) $CoB_8C_2H_{10}$ (44%) выделено большое число побочных продуктов: $CpCoB_7C_2H_9$ (4%), $CpCoB_9C_2H_{11}$ (2%), $(CpCo)_2B_8C_2H_{10}$ (два

* В обзорах^{3,4} данный карборан представлен как 1,6-изомер, что противоречит известному рентгеноструктурному исследованию C,C' -диметильного аналога³⁸.

изомера — 1% и 0,2%), $\text{CrCo}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_9\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_9)$ (4%). Проведение реакции полиэдрического расширения карборана $1,6\text{-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ при температуре -80° приводит к образованию в основном трех биметаллических комплексов, два из которых являются изомерами (CrCo) $_2\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$, а третий — $[(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}_2(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})_2]^-$ ⁴⁴. Количество нормального продукта реакции полиэдрического расширения, каким является $1,2,3\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}\cdot\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$, значительно сокращается по сравнению с условиями⁵², рассмотренными выше.

Карборан $2,3\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ в условиях реакции полиэдрического расширения образует два изомера $2,4\text{-}$ и $2,9\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ ³². В составе продуктов реакции найдены также полиэдрические π -комплексы $2,3\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$, $1,6\text{-}$ и $3,10\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_7\text{C}_2\text{H}_9$ и $(\text{CrCo})_2\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$. Полагают⁷⁴, что указанные соединения образуются вследствие разрушения исходного карборана $2,3\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$. Восстановлением нафталин-натрием в ТГФ карборана $1,2\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ ^{122, 124} и последующим взаимодействием образовавшегося дианиона с избытком CrNa и CoCl_2 ^{125, 126} получены новые 13-вершинные полиэдры $(7,9\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{-}13,13'\text{-Co-}7',9'\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12})^-$ и $13,7,9\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (рис. 15в); строение последнего определено методом рентгеноструктурного анализа^{127, 128}. Побочными продуктами реакции полиэдрического расширения $1,2\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ являются^{125, 126} $7,8\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ (1%) и цвиттер-ион $(\eta^5\text{-C}_2\text{H}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$. Последнее соединение — производное кобальтциния, у которого роль заместителя и аниона одновременно выполняет С-замещенный анион $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^-$ (рис. 16)¹²⁹. «Экстра»-атом водорода в анионе $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^-$ находится над пентагональной поверхностью, связан со всеми ее атомами и смещен ближе к атому В(8) (рис. 16). Расстояния атома водорода до каждого атома этой поверхности меньше, чем соответствующие вандер-ваальсовы радиусы $\text{B}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ ¹²⁹.

Образование $[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}')_2\text{Co}]^-$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, Me ; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Me}$, Ph) из соответствующих дианионов $(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}')^{2-}$ сопровождается частичным окислением исходных дианионов до карборанов и образующихся комплексов $[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}')_2\text{Co}]^-$ — до изомерных карборанов B_{10} . Легкость окисления дианионов зависит от величины восстановительного потенциала карборана $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}'$. Чем легче восстановление карборана, тем легче протекает окисление его дианиона¹³⁰. Так, дианион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{NPh}]^{2-}$ превращен в этих условиях в соответствующий $[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{C}_2\text{NPh})_2\text{Co}]^-$, тогда как в случае $(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Ph}_2)^{2-}$ удалось выделить только $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Ph}_2$ ¹³⁰. Известно, что для $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{NPh}$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Ph}_2$ величина $E_{1/2}$ составляет $-1,95$ и $-1,14$ в соответственно.

Применение в условиях реакции полиэдрического расширения низших карборанов, в частности $\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_7$, привело к несколько неожиданным результатам⁶⁶. Наблюдается образование 20-ти соединений, среди которых в наибольшем количестве (20—25%) присутствует $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_4\text{C}_2\text{H}_8$. Выделены моно- $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ ($n=5, 6$) и дикобальткарбораны $((\eta^5\text{-CrCo})_2\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2})$ ($n=4, 5, 6$), а также замещенные соединения $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}[\eta^5\text{-}(\sigma\text{-B}_3\text{C}_2\text{H}_6)\text{V}_4\text{C}_2\text{H}_5]$ и $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}[\eta^5\text{-}(\sigma\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{V}_4\text{C}_2\text{H}_5]$. Остальные соединения не охарактеризованы. В реакции полиэдрического расширения $2,4\text{-B}_5\text{C}_2\text{H}_7$, проводимой в отсутствие CrNa , с очень малым выходом образуется $[\text{Co}(2,4\text{-B}_4\text{C}_2\text{H}_6)_2]^-$ ⁷⁰.

нидо-Карборан $2,3\text{-B}_4\text{C}_2\text{H}_8$ в условиях реакции полиэдрического расширения превращается в основном в $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ и $(\eta^5\text{-Cr}_8)\text{CoB}_3\cdot\text{C}_2\cdot\text{H}_5$ ⁷⁰. Карборан $1,6\text{-B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ также не образует нормального продукта реакции полиэдрического расширения, а дает $2,4\text{-CrCoB}_3\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CrCoB}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_7$ и $1,7,2,4\text{-}(\text{CrCo})_2\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ ^{70, 115}. Последнее соединение относится к новому классу «трехслойных» сэндвичей. В условиях реакции

полиэдрического расширения из карборана $1,5\text{-B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ кобальткарбораны вообще получены не были⁷⁰. Эти факты свидетельствуют о том, что для низших карборанов реакция полиэдрического расширения является менее характерной. Однако следует отметить, что изменение условий реакции (время, температура и др.), по-видимому, может привести к иным результатам.

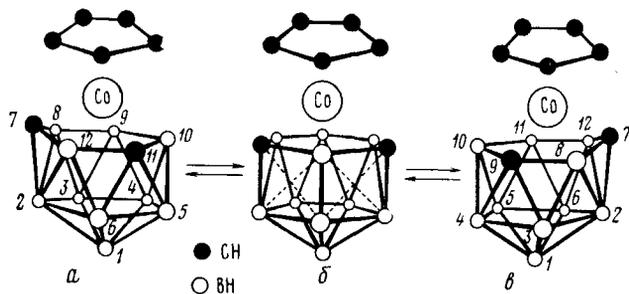


Рис. 15

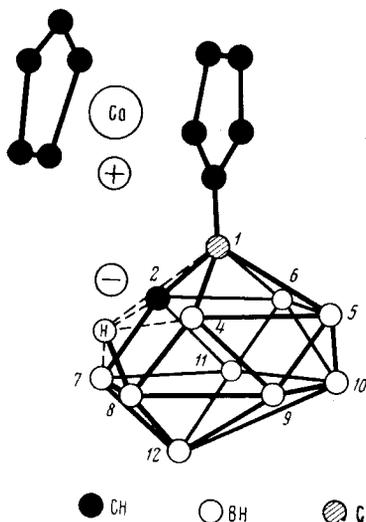


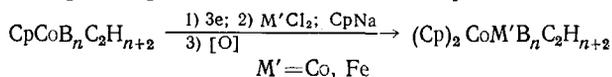
Рис. 16

Рис. 15. Предполагаемый механизм взаимопревращения 7,9- и 7,11-энантиомеров $(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_{10}\cdot\text{C}_2\text{H}_{12}$

Рис. 16. Структура цвиттер-иона $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$ (H — мостиковый атом)¹²⁹

б) Реакция полиэдрического расширения кобальткарборанов

Кобальткарбораны, подобно *клозо*-карборанам участвуют в реакции полиэдрического расширения⁴. В общем виде реакция имеет вид:



Формально восстановление протекает в две стадии: 1) восстановление металла: $\text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$; 2) двухэлектронное восстановление карборанового фрагмента с образованием аниона *нидо*-кобальткарборана. Дальнейшая реакция CrNa с $\text{M}'\text{Cl}_2$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Fe}$) дает смесь изомеров ди- и трикобальткарборанов, которую затем окисляют на воздухе. Новое соединение имеет на одну или две вершины больше, чем исходный ко-

бальткарборан. Время и температура реакции зависят от исходного кобальткарборана⁶⁹.

Первые примеры реакции полиэдрического расширения кобальткарборанов рассмотрены для комплексов $\text{CrCoV}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ⁶⁷ и $2,1,6\text{-CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ⁶⁸. Основные достижения в этой области изложены в⁶⁹. Комплекс $2,1,6\text{-CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ в условиях реакции полиэдрического расширения образует смесь изомеров $(\text{CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$ и триметаллический комплекс $(\text{CrCo})_3\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$. На основании спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹¹B идентифицированы изомеры $1,10,2,3\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$, $1,8,2,3\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$ * и $1,4,2,3\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$. Данная реакция сопровождается полиэдрической перегруппировкой исходного $2,1,6\text{-CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$, что приводит к $3,2,10\text{-CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$. Кроме того, в продуктах реакции обнаружен также $1,9,4,5\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$ ⁶⁹.

Продуктами реакции полиэдрического расширения $1,2,3\text{-CrCoV}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ является $2,3,1,7\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ (рис. 9), строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа³⁶, и $[(2,3\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^-$. Изомер $1,2,4\text{-CrCoV}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ дает в этих условиях три соединения, одним из которых является $3,4,1,2\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ⁶⁹.

Наряду с нормальными продуктами реакции полиэдрического расширения комплекса $3,1,2\text{-CrCoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$, которыми являются изомеры $(\text{CrCo})_2\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ и $[3,3\text{-Co}(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ выделен также $2,1,7\text{-CrCoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ ⁶⁹.

Изомеры 14-вершинного полиэдра $1,14,2,10\text{-}$ и $1,14,2,9\text{-}(\text{CrCo})_2\text{V}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ получены в условиях реакции полиэдрического расширения двух изомеров $\text{CrCoV}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ ⁴³. Восстановление $2,1,6\text{-CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ и последующая обработка избытком CrNa и FeCl_2 приводят к парамагнитному соединению, восстановлением которого NaBH_4 получен диамагнитный $[\text{CrCo}^{\text{III}}(\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9)\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cr}]^{113}$.

Реакция полиэдрического расширения $[\text{CrCoV}_7\text{CH}_8]^-$, проводимая в присутствии $\text{NiVg}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OMe})_2$, приводит к образованию четырех изомеров $[\text{CrCo}^{\text{III}}(\text{V}_7\text{CH}_8)\text{Ni}^{\text{IV}}\text{Cr}]^{131}$. Однако единственным продуктом аналогичной реакции $2,1\text{-CrCoV}_{10}\text{CH}_{11}$ был нафталиновый комплекс $2,1\text{-}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{CoV}_{10}\text{CH}_{11}$ ¹³².

Таким образом, метод полиэдрического расширения применим в основном к средним и высшим гомологам карборанов и кобальткарборанов. Метод позволяет получать широкую серию моно-, ди- и трикобальткарборанов, а также гетеробиметаллокарбораны. Возможность синтеза этим методом полиметаллокарборанов является, вероятно, проблематичной. Метод характеризуется простотой синтетического оформления и доступностью исходных соединений, однако часто дает сложную смесь продуктов реакции.

5. Синтез кобальткарборанов в газовой фазе

Прямой синтез металлокарборанов в газовой фазе проводится в специальном реакторе при повышенной температуре. В качестве исходных используют низшие гомологи карборанов $\text{V}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ ($n=3-5$) и $\text{CrCo} \cdot (\text{CO})_2$ ¹³³.

При 230° карборан $1,5\text{-V}_3\text{C}_2\text{H}_5$ в присутствии $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ дает $(\eta^2\text{-Cr})\text{CoV}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (10%) и два изомера дикообальткарборана $1,7,2,4\text{-}$ и $1,2,3,5\text{-}(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$. Из карборана $1,6\text{-V}_4\text{C}_2\text{H}_6$ при температуре $270-280^\circ$ получены $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_4\text{C}_2\text{H}_6$ (70%) и небольшое количество (5%) восьмивершинного полиэдра $3,5,1,7\text{-}(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_4\text{C}_2\text{H}_6$. При

* Возможно, что это $1,2,3,8$ -изомер.

260° в присутствии $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ из карборана $2,4\text{-B}_5\text{C}_2\text{H}_7$ получена смесь продуктов, состоящая из кобальткарборанов $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_5\text{C}_2\text{H}_7$ и $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_4\text{C}_2\text{H}_8$, двух изомеров дикоальткарборана $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_7$ и двух изомеров трикоальткарборана $(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_7$. Триметаллокарборан $\{(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(2,3\text{-Me}_2\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_4)[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\}$ образуется при взаимодействии $1,2,3\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(2,3\text{-Me}_2\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_4)$ (структура установлена ¹³⁴) с избытком $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 125° ¹³⁵.

Таким образом, рассмотренный метод является в настоящее время единственным препаративным методом получения низших гомологов кобальткарборанов. Однако в условиях реакции происходит полиэдрическая перегруппировка исходного карборана и вновь образовавшегося кобальткарборана, что приводит к образованию сложной смеси продуктов и затрудняет их выделение.

Термолиз кобальткарборанов также можно рассматривать как один из методов синтеза кобальткарборанов. Этот метод используют для синтеза различных изомеров кобальткарборанов, недоступных другими синтетическими методами, или для синтеза ди- и трикоальткарборанов из соответствующих монокоальткарборанов. Первый случай подробно рассмотрен в гл. IV. Отметим отдельно только остроумное решение проблемы синтеза $1\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{-}7\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{-}1\text{-Co-}7\text{-Co-}2,4\text{-B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ из $1\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{-}7\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{-}1\text{-Co-}7\text{-Co-}2,3\text{-B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ ¹¹⁶. Если для синтеза $1,7,2,3\text{-}$ изомера можно использовать прямую реакцию $[(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_3\text{C}_2\text{H}_6]^-$ с CoCl_2 и $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{R}$, то в случае $1,7,2,4\text{-}$ изомера метод полиэдрической перегруппировки является единственно возможным вариантом.

Шесть изомеров биметаллокарборана $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ получены при нагревании $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ при 235° в гексадекане в течение 7 часов; среди изомеров выделен $2,9,1,12\text{-}(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$, в котором атомы кобальта расположены в *para*-положении икосаэдра $\text{Co}_2\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ¹³⁶. При термолизе соли кобальтициния $[(\eta^5\text{Cr})_2\text{Co}]^+[\text{Co}(\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10})_2]^-$ в газовой фазе при 525° и в гексадекане при 270° образуется пять изомеров $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ¹³⁶.

В заключение следует отметить, что анионы кобальткарборанов обычно выделяют в виде аммониевых солей или солей щелочных металлов. Известно получение также $[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})_2\text{Co}][(\eta^5\text{-Cr})_2\text{Co}]^+$, где роль катиона выполняет ион кобальтициния ¹⁰⁷.

IV. СВОЙСТВА ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ π -КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

1. Внутримолекулярные перегруппировки в π -комплексах

Отсутствие элементов симметрии в карборановом лиганде приводит к энантиометрии полиэдрических π -комплексов кобальта. В частности, комплексы $[(\text{B}_9\text{H}_9\text{CnRCH}_3)_2\text{Co}]^-$ ¹⁰⁴, $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ¹¹⁸ и $7,9\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (рис. 15в) ¹²⁷ являются оптически активными.

Чистые энантиомеры выделены не были ^{104, 118, 127}, однако вид спектра ЯМР ¹¹B для $\text{CrCoB}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ при -90° однозначно свидетельствует о присутствии двух асимметрических $7,9\text{-}$ и $7,11\text{-}$ изомеров (рис. 15а, в) ^{127, 128}. При температуре выше -30° наблюдаются процессы их взаимного обращения.

Предполагаемый механизм обращения энантиомеров ¹²⁶ изображен на рис. 15. Явление полиэдрической перегруппировки хорошо известно в химии карборанов ³⁸. Кобальткарбораны, свойства которых в основном обусловлены наличием в молекуле карборанового фрагмента, также подвергаются полиэдрической перегруппировке. Однако с увеличением числа CoCr -фрагментов в молекуле кобальткарборана свойства послед-

них начинают заметно отличаться от свойств карборановых аналогов (см. гл. I). Действительно, хотя принципиально установлен факт изомеризации $2,3,8,1,6-(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7 \rightarrow 2,3,4,1,10-(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$ (рис. 17), однако в основном при нагревании $2,3,8,1,6-(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$ происходит его разрушение и образование эквимольных количеств $1,8,5,6$ - и $1,7,5,6-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$ ²³. Впервые полиэдрическая перегруппировка кобальткарборана наблюдалась на примере $\text{Cs}[(\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Co}]$ и его несимметричного производного $\text{CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ¹³⁷. Образующиеся изомеры являются результатом миграции атома углерода по карборановому фрагменту. В дальнейшем было показано^{25,37}, что при изомеризации дикообальткарборанов возможна как миграция атома углерода, так и атома кобальта.

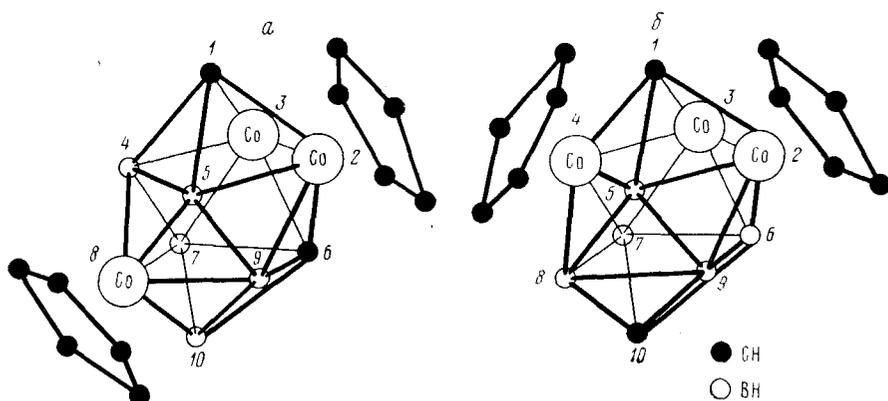


Рис. 17. Предполагаемые структуры *a* — $2,3,8,1,6-(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$; *b* — $2,3,4,1,10-(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$ (один из Cr-лигандов не изображен)

а) Полиэдрическая перегруппировка кобальткарборанов.

Присутствие атома кобальта в полиэдре кобальткарборана облегчает полиэдрическую перегруппировку последнего по сравнению с карбораном²². Среди полиэдрических π -комплексов система 12-атомного полиэдра $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ имеет самый высокий энергетический барьер полиэдрической перегруппировки, что, как полагают²², свидетельствует о высокой резонансной стабилизации икосаэдра. Неикосаэдрические кобальткарбораны типа $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ ($n=6, 7, 8$ и 10) обладают близкими между собой значениями активационных параметров ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , поэтому считают²², что эти комплексы имеют сходный механизм полиэдрической перегруппировки.

Согласно эмпирическому правилу полиэдрической перегруппировки неикосаэдрических систем типа $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ ($n=6, 7, 8$ и 10)²², 1) атом кобальта, имеющий высокое координационное число в полиэдре кобальткарборана, не изменяет этой величины в процессе перегруппировки; 2) в результате перегруппировки не происходит сближения атомов углерода в полиэдре; 3) координационное число атома углерода в ходе перегруппировки уменьшается и 4) расстояние между атомами углерода и кобальта увеличивается. В последнем случае должны соблюдаться положения, указанные в пунктах 2) и 3). Это правило с некоторыми ограничениями пригодно и для низших гомологов кобальткарборанов ($n=3, 4, 5$), при этом соблюдаются в основном пункты 2) и 3), тогда как пункт 4) часто просто невыполним²³.

Рассмотрим конкретные примеры изомеризации кобальткарборанов. Полиэдрическая перегруппировка икосаэдра $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ ¹³⁸ и его С-алкилзамещенных¹³⁹, протекает согласно эмпирическому правилу²². В газовой фазе ($400\text{--}700^\circ$) $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ дает с выходом $87\text{--}93\%$ шесть новых изомеров (см. рис. 1, *a—e* при $R=\text{H}$). Если $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1,2\text{-Me}_2\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_9)$ сублимировать в горячей трубке при $400\text{--}500^\circ$, то образуются три изомера (рис. 1, *a'—e'* при $R=\text{Me}$)¹³⁹. В то же время в результате перегруппировки $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}[1,2-(\text{CH}_2)_3\cdot\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_9]$ (рис. 18*a*) при 500° выделен только один изомер (рис. 18*b*), в котором оба атома углерода остаются в *орто*-положении¹³⁹. Наличие триметиленового мостика препятствует реализации второго пункта эмпирического правила.

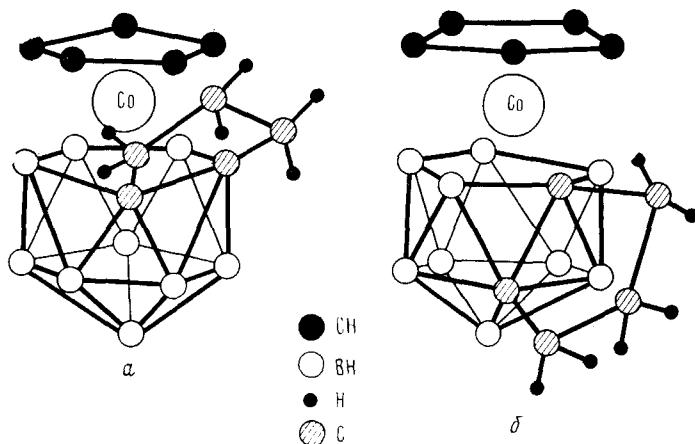


Рис. 18. Предполагаемые структуры изомеров *a*) $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\cdot[1,2-(\text{CH}_2)_3\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_9]$; *b*) $3,1,6-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}[1,6-(\text{CH}_2)_3\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_9]$

Для объяснения механизма рассмотренных полиэдрических группировок следует предположить, что перегруппировка происходит согласно схеме *dsd* (*diamond—square—diamond*), предложенной Липскомбом¹⁴⁰, с одновременным вращением треугольной плоскости V_2C ^{142, 141}. Неикосаэдрическая система $4,1,7-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ легко изомеризуется в растворе. При нагревании при 40° образуется $4,1,8$ -изомер, тогда как при 70° выделяют $4,1,13$ -изомер²². Идентификация $1,8$ - и $1,13$ -изомеров не подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Нагревание $1,2,4-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ (рис. 19, (I), $R=\text{H}$)²² и его С-замещенного $1,2,4-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(2,4\text{-Me}_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_8)$ (рис. 19, (I), $R=\text{Me}$)³⁶ в растворе также сопровождается полиэдрической перегруппировкой. В первом случае с выходом 94% выделен $1,2,3$ -изомер (рис. 19, (III), $R=\text{H}$)²². При нагревании $(2,4\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}\text{-}1,3'\text{-Co-}1',2'\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{11})$ также образуется только $(2,3\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}\text{-}1,3'\text{-Co-}1',2'\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{11})$ ²². В случае $1,2,4-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(2,4\text{-Me}_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_8)$ (рис. 19, (I), $R=\text{Me}$) образуется смесь двух изомеров³⁶. Полагают, что в данном случае изомеризация протекает ступенчато ($1,2,4 \rightarrow 10,2,3 \rightarrow 1,2,3$) через промежуточное образование наименее стабильного изомера $10,2,3-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(2,3\text{-Me}_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_8)$ (рис. 19, (II), $R=\text{Me}$). Переход $1,2,4-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(2,4\text{-Me}_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_8) \rightarrow 10,2,3-(\eta^5\text{-Cp})\cdot\text{Co}(2,3\text{-Me}_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_8)$ (рис. 19, (I) \rightarrow (II), $R=\text{Me}$) сопровождается уменьшением координационного числа атома кобальта и увеличением расстояния между атомами углерода в открытой V_4C_2 -гексагональной по-

верхности полиэдра CoV_5C_2 . Последнее обстоятельство способствует стабилизации высокого положительного заряда атома кобальта карборановым лигандом (см. гл. II). В ходе дальнейшей изомеризации ($10,2,3 \rightarrow 1,2,3$) (рис. 19, (II) \rightarrow (III), $R = \text{Me}$) происходит увеличение координационного числа атома кобальта, что согласуется с первым пунктом эмпирического правила. Однако нарушается четвертый пункт, так как теперь открытая гексагональная поверхность изомера $1,2,3-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(2,3\text{-Me}_2\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_8)$ содержит два атома углерода ³⁶. Отметим, что для идентификации изомеров исследовались данные масс-, УФ- и ЯМР-спектров и величины окислительно-восстановительных потенциалов.

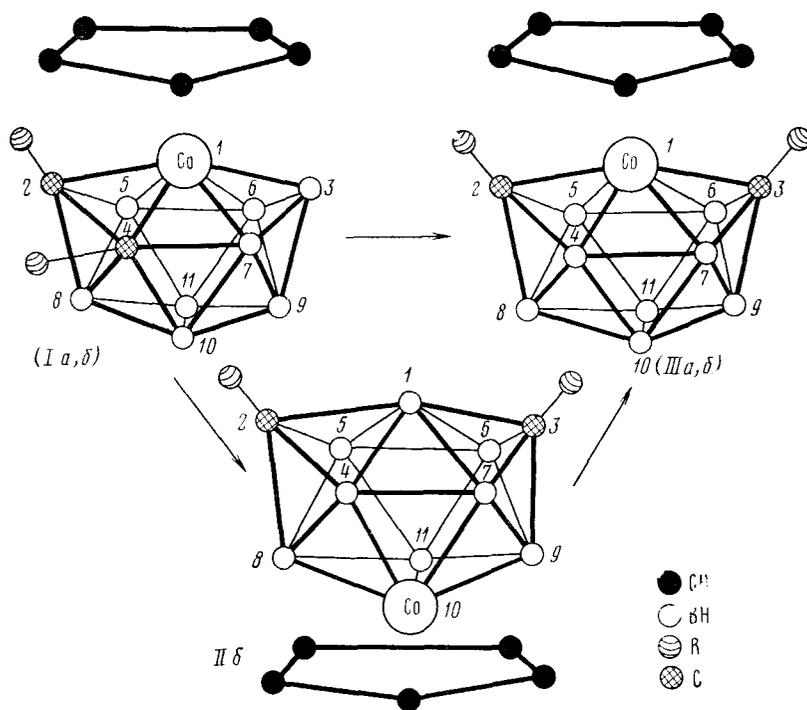


Рис. 19. Полиэдрическая перегруппировка $1,2,4-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(2,4\text{-R}_2\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_8)$, где $R = \text{H}, \text{CH}_3$

Для кобальткарборана $(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ известно пять изомеров (2,6,9-, 2,1,6-, 2,1,7-, 2,1,10- и 2,3,10-), причем наиболее термически устойчив комплекс $2,1,10-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ^{22, 62}. Каждый из этих изомеров при нагревании в растворе ^{22, 118} или в газовой фазе ^{62, 137} превращается в 2,1,10-изомер (рис. 20). Перегруппировка в газовой фазе симметричного комплекса $[(2,1,6\text{-V}_7\text{C}_2\text{H}_9)_2\text{Co}]^-\text{Cs}^+$ протекает аналогично ^{62, 137}. Изомеризация $2,4,5-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_6\text{C}_2\text{H}_8$ также протекает согласно эмпирическому правилу. При нагревании комплекса в циклооктане при 150° образуется $2,4,6-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_6\text{C}_2\text{H}_8$ ²².

Теоретически ²² комплекс $3,1,7-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoV}_5\text{C}_2\text{H}_7$ (предполагаемое строение) может превратиться в 3,1,8-изомер, так как в этом случае атом углерода мигрирует из открытой поверхности полиэдра, что уменьшает число $\text{Co}-\text{C}$ -взаимодействий. Однако устойчивый до 250° комп-

лекс 3,1,7-(η^5 -Cr)CoV₃C₂H₇ при 340° не изомеризуется, а диспропорционирует с образованием 2,4-V₃C₂H₇, (η^5 -CrCo)₂V₃C₂H₇ и (η^5 -CrCo)₃V₃C₂H₇ (следы)²³.

Полиэдрическая перегруппировка 1,2,3-(η^5 -Cr)CoV₄C₂H₆ и его Ме-производного 1,2,3-(η^5 -Cr)Co(2-MeV₄C₂H₅) (структура установлена) протекает в соответствии с эмпирическим правилом (увеличивается расстояние между атомами углерода) и приводит к образованию соответствующих 1,2,4-изомеров и небольшого количества 1,7,2,4-(η^5 -CrCo)₂·V₃C₂H₅²³.

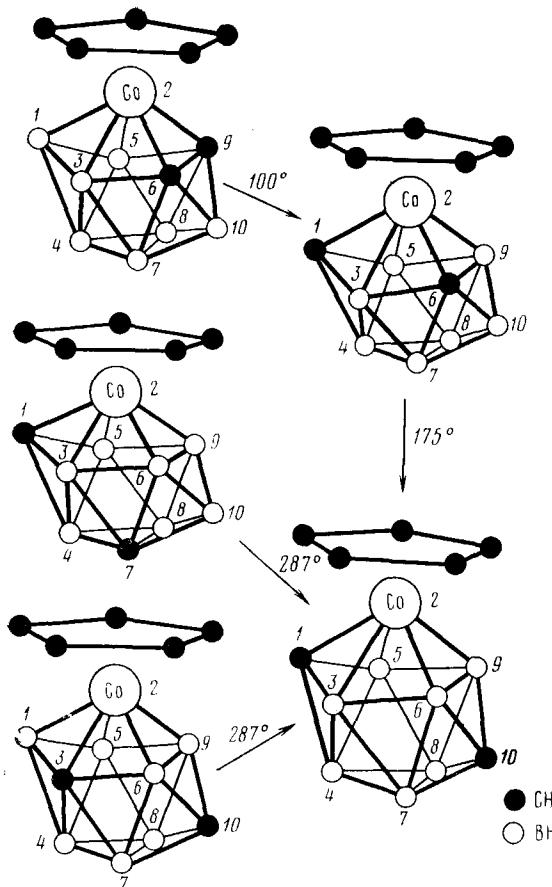


Рис. 20. Полиэдрическая перегруппировка (η^5 -Cr)Co·V₃C₂H₉

Из трех возможных изомеров системы CoV₃C₂ известен только один изомер 1,2,4-(η^5 -Cr)CoV₃C₂H₅, в котором атомы углерода расположены не в соседних вершинах²³. Такие карбораны и металлокарбораны являются наиболее термически устойчивыми. В соответствии с этим нагревание 1,2,4-(η^5 -Cr)CoV₃C₂H₅ в газовой фазе сопровождается только разрушением исходного соединения и образованием CoV₄C₂-, Co₂V₃C₂- и Co₂V₄C₂-систем²³.

б) Полиэдрическая перегруппировка дикобальткарборанов

Присутствие второй группы CrCo в полиэдре значительно облегчает изомеризацию комплекса. В ходе перегруппировки, как правило, обра-

зуются комплексы, содержащие Co—Co-связь. В этих соединениях атомы кобальта и углерода могут иметь меньшие координационные числа, чем исходные комплексы. Кроме того, первоначальные расстояния между атомами углерода также могут в них сохраняться. Полиэдры с Co—Co-связью образуются при более низкой температуре, чем конечные продукты полиэдрической перегруппировки.

При нагревании $4,5,1,8-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{11}$ при 150° в циклооктане наблюдается образование изомера $4,5,1,13-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{11}$. В новом изомере в отличие от исходного оба Cr-лиганда эквивалентны. Полиэдрическая перегруппировка $4,5,1,8-(\eta^5\text{-CrCo})_2(1,8\text{-Me}_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_9)$ протекает аналогично. После изомеризации обе Me-группы также эквивалентны¹¹². Предположение о строении изомеров сделано по данным ИК-, ЯМР- и УФ-спектров.

Изомеры $2,3,1,7-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ⁵⁰ и $3,6,1,2-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ⁵⁹ (строение изомеров установлено) при 250° и 340° соответственно изомеризуются в $2,4,1,8-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ^{25, 37}. В первом случае мигрирует фрагмент CrCo, во втором — атом углерода. Координационные числа в ходе изомеризации сохраняются.

Полиэдр $1,4,2,3-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$, содержащий связь Co—Co, образуется при изомеризации $1,6,2,4-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$ и $1,8,2,3-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$. В ходе перегруппировки $1,6,2,4 \rightarrow 1,4,2,3$ связь Co—Co сохраняется и уменьшается координационное число атома углерода. В результате процесса $1,8,2,3 \rightarrow 1,4,2,3$ появляется связь Co—Co. Дальнейшая изомеризация $1,4,2,3$ -изомера дает полиэдр $1,10,2,3-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$, в котором связь Co—Co исчезает. Реакция сопровождается образованием $(\eta^5\text{-CrCo})_3\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ^{25, 37}.

Полиэдрическая перегруппировка $2,6,1,10-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_6\text{C}_2\text{H}_8$ (строение установлено²⁴) дает $2,7,1,10-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_6\text{C}_2\text{H}_8$. Соединение идентифицировано по данным ЯМР- и УФ-спектров. В результате миграции CrCo-группы исчезает связь Co—Co. Координационное число кобальта при этом не меняется^{25, 37}.

Изомеризация $1,8,5,6-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7 \rightarrow 1,7,5,6-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_5\text{C}_2\text{H}_7$ является экзотермическим процессом, т. е. превращение красного $1,8,5,6$ -изомера, у которого атомы кобальта занимают не соседние вершины, в зеленый $1,7,5,6$ -изомер, содержащий связь Co—Co, сопровождается выделением тепла. Кроме того, установлено, что при 340° между этими изомерами устанавливается равновесие²³. Строение изомеров установлено по совокупности спектроскопических данных²³ и подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа¹¹².

Для системы $\text{Co}_2\text{V}_4\text{C}_2$ известен единственный изомер $3,5,1,7-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_4\text{C}_2\text{H}_6$; строение установлено по данным спектров ЯМР¹H и ЯМР¹¹V. Теоретически возможно его превращение в $3,5,2,8-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_4\text{C}_2\text{H}_6$, так как при этом уменьшается число прямых взаимодействий Co—C с четырех до двух. Однако ниже температуры разложения (340°) продуктов изомеризации не обнаружено²³.

При 300° $1,7,2,3-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$ превращается в $1,7,2,4-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$. В обоих соединениях отсутствует связь Co—Co^{102, 129}. Структура комплексов установлена^{115, 143}. Последнее соединение не изомеризуется до температуры его разложения ($\sim 400^\circ$). Аналогично протекает перегруппировка Me-замещенного $1,7,2,3$ -изомера. При проведении изомеризации $1,7,2,3-(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$ при более низкой температуре выделены также $1,2,4,5$ - и $1,2,3,5$ -изомеры; оба содержат связь Co—Co (предположение о строении сделано по данным спектров ЯМР¹¹V). Полагают, что изомеризация $1,7,2,3$ -изомера протекает по схеме: $1,7,2,3 \rightarrow 1,2,4,5 \rightarrow 1,2,3,5 \rightarrow 1,7,2,4$ (рис. 21). В первой стадии сохраня-

ется орто-положение атомов углерода, но уменьшается координационное число атома кобальта. Образование 1,2,3,5-полиэдра сопровождается увеличением расстояния между углеродными атомами, а перемещение CrCo-фрагмента дает 1,7,2,4-изомер, в котором отсутствует Co—Co-взаимодействие и атомы кобальта имеют исходные координационные числа²³.

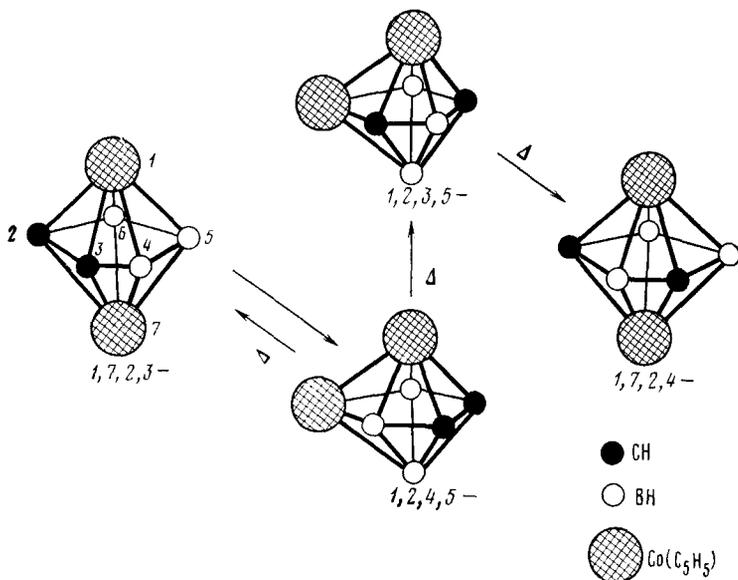


Рис. 21. Полиэдрическая перегруппировка 1,7,2,3-(η^5 -CrCo) $_2$ B $_3$ C $_2$ H $_5$

Таким образом, присутствие в полиэдре двух атомов кобальта еще не вносит принципиальных изменений в свойства комплексов, однако явно обнаруживается новая тенденция. Во-первых, способность полиэдра к перегруппировке зависит от возможности образования в ходе изомеризации комплексов со связью Co—Co. Во-вторых, комплексы со связью Co—Co всегда изомеризуются. В тех случаях, когда в ходе полиэдрической перегруппировки не обнаружены соединения со связью Co—Co, реакция проводилась при высокой температуре. Возможно, что применение более мягких условий позволит выделить эти промежуточные комплексы.

в) Полиэдрическая перегруппировка гетеробиметаллокарборанов.

Высказано предположение, что производные Co(III)—Fe(III), являясь электронодефицитными системами, разрушаются в условиях реакции полиэдрической перегруппировки²¹. Действительно, при нагревании 4,5,1,8-(η^5 -Cr) $_2$ CoFeB $_3$ C $_2$ H $_{11}$ разлагается и не дает продуктов изомеризации¹¹².

Биметаллокарбораны (η^5 -Cr) $_2$ CoNiB $_7$ CH $_8$ легко подвергаются полиэдрической перегруппировке. В результате изомеризации образуются полиэдры со связью Co—Ni (рис. 22, (IV)—(VII))¹³². Бромпроизводные (IV) (рис. 22) (η^5 -Cr) $_2$ CoNiB $_7$ CH $_{8-n}$ Br $_n$ ($n=1, 2$) дают только соответствующие производные V (рис. 22). Строение установлено по данным ИК-, ЯМР- и масс-спектров.

Способность карборановых π -комплексов кобальта изомеризоваться в кипящих растворителях осложняет их анализ и очистку.

2. Окислительно-восстановительные свойства кобальткарборанов

а) Электрохимические свойства

Электронная конфигурация атома кобальта в монокобальткарборанах может изменяться в широких пределах ($d^8 \rightarrow d^5$) (см. табл. 2)^{91, 144}. Однако химически чистыми в основном выделены комплексы, содержащие кобальт с формальной степенью окисления +3 (d^6). Вместе с тем при окислении желто-оранжевого диамагнитного соединения $[(B_{10}H_{10}CH)_2Co]^{3-}$ образуется черный парамагнитный комплекс $[(B_{10}H_{10}CH)_2Co]^{2-}$, содержащий кобальт в состоянии d^5 ^{99, 101}.

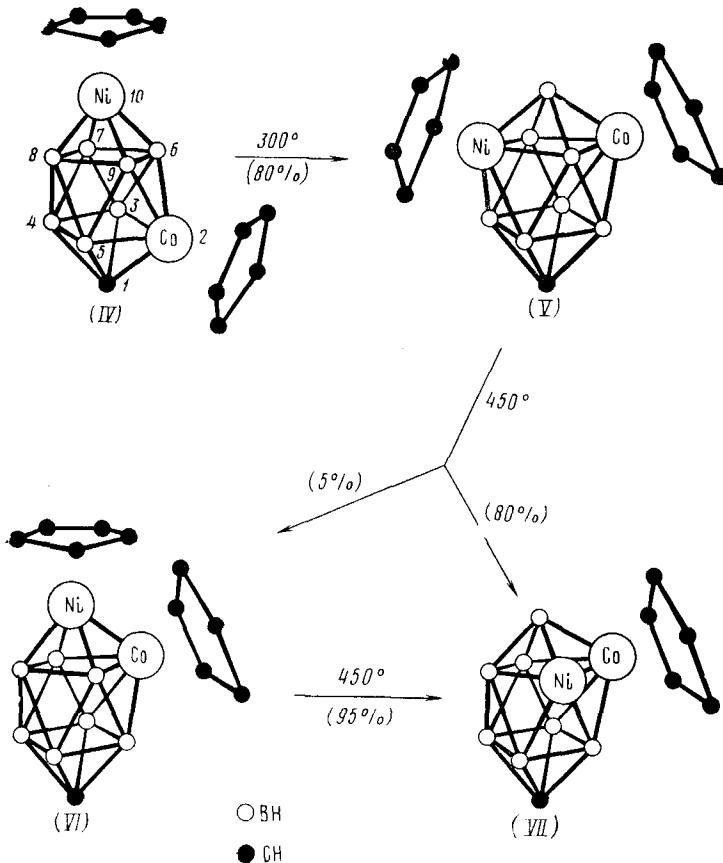


Рис. 22. Полиэдрическая перегруппировка $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{CoNiB}_7\text{CH}_3$ (в VII Cr-лиганд у атома никеля не изображен)

В комплексе $(B_9C_9CH_3)_2Co$ атом кобальта имеет ¹⁰⁴ электронную конфигурацию d^7 . Электрохимически доказано существование комплекса $[(B_9C_9CH_3)_2Co]^+$ (d^8), однако выделен он не был¹⁰⁴. Из сказанного следует, что хотя полиэдрические лиганды способны стабилизировать высшие и низшие окислительные состояния атома кобальта, однако для каждого из них определенная степень окисления кобальта является наиболее предпочтительной. Характер изменения электрохимического поведения кобальткарборанов внутри одного гомологического ряда пока не ясен. Однако установлена четкая зависимость между величиной по-

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы окислительно-восстановительных процессов
(относительно насыщенного каломельного электрода)

№№ пп	Соединение	Метод *	$M^{IV} + e \rightarrow M^{III}$	$M^{III} + e \rightarrow M^{II}$	$M^{II} + e \rightarrow M^{I}$	Ссылки
			E°	E°	E°	
1	$NEt_4[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]$	П (з)	—	-1,36	-2,24	144
2	$NEt_4[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]$	П (з)	—	-1,37	-2,37	144
3	$Cs[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]$	П (а)	—	-1,42	—	14,20
4	$Cs[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]$	ЦВА (б)	+1,57	-1,46	—	20
5	$[(1,2-B_9C_2H_{11})_2Co]^-$	ЦВА (б)	+0,70	-1,53	—	58
6	$NEt_4[1,7-B_9C_2H_{11})_2Co]$	П (з)	—	-1,14	-2,52	144
7	$NEt_4[1,7-B_9C_2H_{11})_2Co]$	П (з)	—	-1,21	-2,70	144
8	$Cs[(1,7-B_9C_2H_{11})_2Co]$	ЦВА (б)	необр.	-1,17	—	20
9	$NMe_4[1,2-Me_2B_9C_2H_9)_2Co]$	П (а)	—	-1,16	—	14,20
10	$NMe_4[1,2-Me_2B_9C_2H_9)_2Co]$	ЦВА (б)	необр.	-1,13	—	20
11	$NMe_4[(1,2-PhB_9C_2H_{10})_2Co]$	П (а)	—	-1,28	—	14,20
12	$NMe_4[(1,2-Br_2B_9C_2H_8)_2Co]$	ЦВА (б)	необр.	-0,48	-1,58	20
13	$(1,2-B_9H_9CHPMe)_2Co$	ЦВА (б)	—	+0,43	-0,78	104
14	$(1,7-B_9H_9CHPMe)_2Co$ (пл. = 278—279°)	ЦВА (б)	—	+0,41	-0,74	104
15	$4,1,7-(\eta^5-Cp)CoB_{10}C_2H_{12}$	ЦВА (б)	—	-0,72	-0,74	22
16	$4,1,8-(\eta^5-Cp)CoB_{10}C_2H_{12}$	ЦВА (б)	—	-1,15	—	22
17	$4,1,13-(\eta^5-Cp)CoB_{10}C_2H_{12}$	ЦВА (б)	—	-1,16	—	22
18	$3,1,2-(\eta^5-Cp)CoB_9C_2H_{11}$	П (з)	—	-1,21	-2,11	144
19	$3,1,2-(\eta^5-Cp)CoB_9C_2H_{11}$	П (з)	—	-1,19	-2,21	144
20	$3,1,2-(\eta^5-Cp)CoB_9C_2H_{11}$	ЦВА (б)	необр.	-1,25	—	20
21	$2,1,6-(\eta^5-Cp)CoB_7C_2H_9$	ЦВА (б)	—	-1,03	—	22
22	$2,1,7-(\eta^5-Cp)CoB_7C_2H_9$	ЦВА (б)	—	-1,33	—	22
23	$2,4,5-(\eta^5-Cp)CoB_8C_2H_8$	ЦВА (б)	—	-0,84	—	22
24	$2,4,6-(\eta^5-Cp)CoB_8C_2H_8$	ЦВА (б)	—	-1,11	—	22
25	$(NMe_4)_2(B_9C_2H_{11})_2CoB_8C_2H_{10}CoB_9C_2H_{11}$	П (з)	—	-1,48	-2,36	144
26	$(NMe_4)_2(B_9C_2H_{11})_2CoB_8C_2H_{10}CoB_9C_2H_{11}$	П (з)	—	-1,49	-2,43	144
27	$(NMe_4)_2(B_9C_2H_{11})_2CoB_8C_2H_{10}CoB_9C_2H_{11}$	ЦВА (б)	+1,57	-1,46	—	58
28	$(NMe_4)_3[(B_9C_2H_{11})_2CoB_8C_2H_{10})_2Co]$	ЦВА (б)	+1,07	-1,36	—	58

* П — полярографический метод; ЦВА — метод циклической вольтамперометрии. Измерения проводились: а — на фоне 0,10 N LiClO₄ в 50%-ном водном ацетоне; б — на фоне 0,10 N Et₄NClO₄ в ацетонитриле; в — на фоне 0,10 M n-Bu₄NPF₆ в ацетонитриле; г — на фоне 0,15 M n-Bu₄NPF₆ в диметоксизтане.

тенциала восстановления кобальткарборана и строением его изомеров. Чем ближе атом углерода в полиэдре к атому кобальта, тем легче восстанавливается комплекс. Изомер, содержащий в координированной с атомом кобальта плоскости два атома углерода, имеет наименьшую величину восстановительного потенциала по сравнению с другими изомерами данного кобальткарборана (см. №№ 15—17; 21, 22; 23, 24 в табл. 2). Это связано с тем, что углерод, являясь в полиэдре кобальткарборана электронодефицитным центром, понижает электронную плотность на атоме кобальта, что облегчает восстановление последнего^{99, 139}. Данное свойство используют для установления строения изомеров кобальткарборанов^{22, 36, 139}.

Существует аналогия между характером влияния заместителей на электрохимические свойства кобальткарборанов и их карборановых прототипов¹⁴⁵. Метильная и фенильная группы у углеродного атома дикарболлильного лиганда понижают потенциал восстановления комплекса (см. табл. 2, №№ 9, 10, 11). Присутствие трех атомов брома в полиэдре значительно облегчает восстановление комплекса (табл. 2, № 12). Полагают, что формальный высокий отрицательный заряд комплекса

ТАБЛИЦА 3

Величины потенциалов восстановления и окисления ди- и триметаллокарборанов

№№ п.п.	Соединение	Восстановление ($E_{p/2}$, в)	Окисление ($E_{p/2}$, в)	Ссылки
1	1,14,2,10-(η^5 -CrCo) ₂ V ₁₀ C ₂ H ₁₂	-1,10	+1,17	43
2	4,5,1,3-(η^5 -CrCo) ₂ B ₉ C ₂ H ₁₁	-0,85	+0,77	112
3	4,5,1,8-(η^5 -CrCo) ₂ B ₉ C ₂ H ₁₁	-0,92	+0,97	112
4	4,5,1,13-(η^5 -CrCo) ₂ B ₉ C ₂ H ₁₁	-1,25	+0,83	112
5	4,5,1,8-(η^5 -CrCo) ₂ (1,8-Me ₂ B ₉ C ₂ H ₉)	-0,91	+0,92	112
6	4,5,1,13-(η^5 -CrCo) ₂ (1,13-Me ₂ B ₉ C ₂ H ₉)	-1,25	+0,87	112
7	2,7,1,10-(η^5 -CrCo) ₂ B ₈ C ₂ H ₈	-1,50	+1,37	25
8	{[(η^5 -Cr)CoB ₉ C ₂ H ₁₁] ₂ Co}	-0,84	+0,86	112
9	4,5,1,8-(η^5 -Cr) ₂ -4Co-5Fe-B ₉ C ₂ H ₁₁	-0,42	+0,90	112
10	4,5,1,8-(η^5 -Cr) ₂ -4Co-5Fe-(1,8-Me ₂ B ₉ C ₂ H ₉)	-0,47	+0,92	112

(—3), образующийся при восстановлении $d^6 \rightarrow d^7 \rightarrow d^8$, стабилизируется за счет электроноакцепторных свойств атомов брома²⁰.

Известны неудачные попытки обратимого восстановления комплексов [(V₁₀H₁₀S)₂Co]⁻¹⁰⁷ и [(B₉H₉CHP)₂Co]⁻¹⁰⁴. Однако не ясно, является ли это свойством указанных π -комплексов, или следствием выбранных условий эксперимента. Восстановление изомеров (η^5 -Cr)Co^{III}(Me₂B₈C₂H₈) является двухстадийным двухэлектронным процессом. Первая волна соответствует переходу Co(III)→Co(II), а вторая — присоединению второго электрона и образованию аниона [CrCo^{II}(Me₂B₈C₂H₈)]²⁻. В случае 1,2,4- и 10,2,3-изомеров обе стадии обратимы; $E_{1/2} = -0,83$; $-1,64$ и $-1,23$; $-1,57$ в соответственно. Вторая стадия восстановления 1,2,3-(η^5 -Cr)Co(2,3-Me₂B₈C₂H₈) протекает необратимо ($E_{1/2} = -0,75$ и $-1,66$ в)³⁶.

Комплекс 2,1-(η^6 -C₁₀H₈)CoV₁₀CH₁₁, содержащий координированный нейтральный ареновый лиганд C₁₀H₈, также восстанавливается в две стадии. Обратимое восстановление, наблюдаемое при $-0,62$ в, связывают с переходом Co(III)→Co(II). При $-1,31$ в наблюдается квази-обратимый процесс, который рассматривают как восстановление нафталинового лиганда C₁₀H₈¹³².

Восстановление и окисление кобальткарборанов, содержащих два или три атома металла, как правило, протекает в обратимую одноэлектронную стадию (табл. 3). Аналогично протекает восстановление кластерных соединений переходных металлов¹⁴⁶. Вероятно¹¹², в данном случае высокая степень электронной делокализации обуславливает поведение группы атомов металла внутри полиэдра как единого металлического центра.

Величина потенциала восстановления ди- и трикобальткарборанов также зависит от изомерного строения комплекса. Наблюдаются те же зависимости, что отмечены выше для монокобальткарборанов¹¹² (см. табл. 3 №№ 2—4, 5 и 6).

Известно¹¹², что в случае гетеробимсталлокарборанов, содержащих атомы железа и кобальта, процессы окисления и восстановления протекают в одну обратимую одноэлектронную стадию (табл. 3, №№ 9, 10). В этом случае наблюдается аналогия с электрохимическим поведением (η^5 -CrCo)₂V_nC₂H_{n+2} ($n=5-10$)^{43, 112}. В то же время по данным циклической вольтамперометрии изомеры (η^5 -Cr)₂CoNiV₇CH₈ восстанавливаются в одну обратимую одноэлектронную стадию, тогда как окисление их протекает необратимо. При восстановлении (η^5 -Cr)₂Co^{III}Ni^{IV}V₇CH₈,

образуется комплекс, содержащий Co^{III} и Ni^{III} , однако это соединение выделено не было.

б) Действие восстановительных и окислительных агентов

При действии $n\text{-BuLi}$ на $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ образуется аналог кобальтоцена — неустойчивый на воздухе комплекс $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^{2-}$ ¹⁴. Восстановление парамагнитных комплексов типа $\text{CrCo}^{\text{III}}(\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2})\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cr}$ ($n=7, 9$) осуществляется действием NaBH_4 . При этом получают диамагнитные соединения типа $[\text{CrCo}(\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2})\text{FeCr}]^-$ ¹¹³.

Установлено, что $\text{CrCoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ устойчив в таких окислительных средах как раствор CrO_3 в CH_3COOH , или ацетон в присутствии H_2SO_4 или щелочной раствор KMnO_4 ⁴⁶. В то же время комплекс $[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}')_2\text{Co}]^-$ при действии CuCl_2 и других окислителей количественно образует *o*-карбораны вида *o*- $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}'$ [$\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, Me ; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Me}$, Ph]¹³⁰.

3. Химические свойства кобальткарборанов

Существует аналогия в химическом поведении кобальткарборанов и карборанов, если в условиях реакции атом кобальта или Cr -лиганд не являются реакционным центром (реакции полиэдрического расширения, полиэдрической перегруппировки, бромирования и др.). Известны и такие реакции кобальткарборанов, характер продуктов которых обусловлен присутствием в молекуле полиэдра CoCr -фрагмента. Это реакции

металлирования, ацетилирования, нитрования. Насколько позволит фактический материал, мы постараемся провести сравнение химических свойств кобальткарборанов, карборанов и сэндвичевых Cr -комплексов кобальта. Известно, что водно-щелочные растворы солей кобальтиция устойчивы в условиях радиолиза¹⁴⁷. Комплекс $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ в системе вода — нитробензол также устойчив при облучении источником $\gamma\text{-}^{60}\text{Co}$ ¹⁴⁸. В то же время радиолиз $[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]\text{Cs}$ в метаноле¹⁴⁹ или в смеси нитробензол — бромоформ¹⁵⁰ приводит к образованию соответствующего производного *бис*-(дикарболлил)кобальта (III), в котором заместитель ($\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}$) —CHON или $\text{—CBr}=\text{CBr—}$ занимает мостиковое положение между двумя дикарболлильными лигандами.

Реакция $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ с (*транс* — $\text{PhCH}=\text{CHPh}$) $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ в толуоле при 20° приводит к $1\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{Co-8-}(\text{PEt}_3)_2\text{Pt-2,7-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ (рис. 23), который рассматривают как соединение внедрения $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -фрагмента в карборановое ядро¹⁵¹. Другой гетеробиметаллокарборан (C_8H_{12})

$\cdot\text{NiC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}\text{CoCr}$ образуется при действии $(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ на $1,2,4\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ¹⁵¹. Отметим, что карборан $2,3\text{-Me}_2\text{-2,3-B}_9\text{C}_2\text{H}_9$ с аналогичными нульвалентными комплексами Ni и Pt также реагирует с образованием *клозо*-металлокарборановых комплексов Ni и Pt ¹⁵¹.

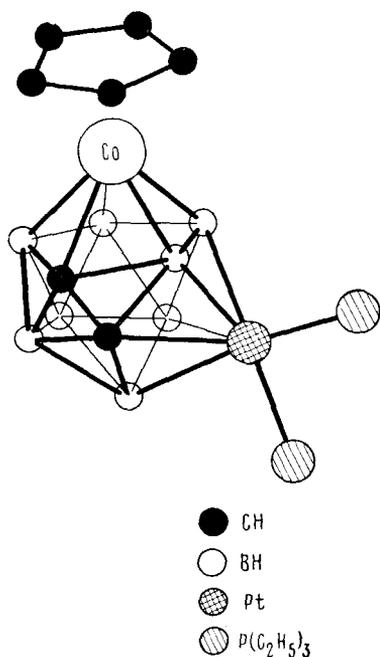


Рис. 23. Структура $1\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{Co-8-}(\text{PEt}_3)_2\text{Pt-2,7-B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ ¹⁵¹

Комплекс $(C, C'-Me_2V_4C_2H_4)_2CoH$ в водном растворе ТГФ в присутствии кислоты практически количественно превращается в $(Me_2V_3C_2H_5)CoH(Me_2V_4C_2H_4)$ ⁹⁸. Последнее соединение содержит два фрагмента В—Н—В и фрагмент Со—Н. Исследования ЯМР не показали наличия обмена между В—Н—В и Со—Н, хотя авторы⁹⁸ не исключают возможности протекания такого обмена с очень малой скоростью. Интересно, что под действием NaNH или KOH из $(Me_2V_3C_2H_5)CoH(Me_2V_4C_2H_4)$ получают $[(Me_2V_3C_2H_5)Co(Me_2V_4C_2H_4)]^-$, причем отщепление протона происходит у атома кобальта, а фрагменты В—Н—В сохраняются. Отметим, что этот процесс протекает обратимо⁹⁸.

Симметричные и несимметричные *клозо*-комплексы общей формулы $[(2,4-V_8C_2H_{10})CoL]^z$ ($L=1,2-V_9C_2H_{11}$, $z=-1$; $L=Cp$, $z=0$) при взаимодействии с основаниями Льюиса (Nu =пиридин, пиперидин, этанол) превращаются в комплексы *нидо*-структуры типа $[(V_9C_2H_{10} \cdot Nu)CoL]^z$ ^{35, 53, 117, 118}. Строение $(1,2-V_9C_2H_{11}-3,11'-Co-9'-C_5H_5N-7',8'-V_8C_2H_{10})^-$ установлено методами ЯМР^{35, 117} и рентгеноструктурного анализа^{54, 55} (рис. 7).

Полагают³⁵, что строение $CoV_8C_2H_{10} \cdot Nu$ -фрагмента в *нидо*-комплексах $(\eta^5-Cp)CoV_8C_2H_{10} \cdot Nu$ ($Nu=C_5H_5N$, C_5H_5NH), полученных при действии пиридина или пиперидина на $1,2,4-(\eta^5-Cp)CoV_8C_2H_{10}$, аналогично рассмотренному выше. Однако, в случае $(\eta^5-Cp)CoV_8C_2H_{10} \cdot EtOH$ единого мнения о строении соединения нет^{53, 118}.

Атомы водорода у атомов бора в $3,1,2-(\eta^5-Cp)CoV_9C_2H_{11}$ и $1,2,4-(\eta^5-Cp)CoV_8C_2H_{10}$ обмениваются на дейтерий в присутствии $[(PPh_3)_3RuHCl]$. Обмен, по-видимому, протекает через стадию окислительного присоединения терминальной ВН-связи комплекса к катализатору¹⁵².

Известно, что умеренно кислый характер атома водорода связи С—Н карборана $V_{10}C_2H_{12}$ обуславливает легкое образование С-литиевого производного в реакции карборана с *n*-BuLi. Аналогично протекает реакция карборана с $RMgBr$ ³⁸. Реакция металлоорганических соединений (RLi , $RMgBr$) с изоэлектронным аналогом комплекса $CpCoV_9C_2H_{11}$ — катионом кобальтициния — дает продукт присоединения по Ср-кольцу, т. е. $CpCoC_5H_5R$. Известно единственное упоминание об образовании в этой реакции замещенного кобальтициния $[RC_5H_4CoCp]^+$, однако до сих пор этот факт не имеет другого экспериментального подтверждения¹⁵³. Обратимся к кобальткарборанам. Реакция *n*-BuLi с $1,2,4-(\eta^5-Cp)CoV_8C_2H_{10}$ в эфире приводит к алкилированию комплекса по Ср-лиганду и образованию $1,2,4-(\eta^5-C_5H_4Bu)CoV_8C_2H_{10}$ ³⁵. Также реагируют RLi ($R=n-Bu$, $C \equiv CPh$)¹⁵⁴ и $AgMgBr$ ($Ag=Ph$, *m*- FC_6H_4 , *n*- FC_6H_4)¹⁵⁵ в ТГФ с $3,1,2-(\eta^5-Cp)CoV_9C_2H_{11}$. Реакция $3,6,1,2-(\eta^5-CpCo)_2V_8C_2H_{10}$ с RLi ($R=Bu$, Ph) в ТГФ приводит к замещению атома водорода в одном из Ср-лигандов на R-группу с образованием $3-(\eta^5-CpCo)-6-(\eta^5-C_5H_4RCo)-1,2-V_8C_2H_{10}$ ($R=Bu$, Ph)¹⁵⁶.

Полагают^{35, 154-156}, что в ходе реакции происходит восстановление $Co(III) \rightarrow Co(II)$ и образование радикала $C_4H_9\cdot$, что приводит к алкилированию Ср-кольца. В то же время при действии BuLi на $3,1,2-(\eta^5-Cp)CoV_9C_2H_{11}$ (молярное соотношение 1:1) в эфире основным продуктом реакции является С-литиевое производное $3,1,2-(\eta^5-Cp)Co(1-Li-V_9C_2H_{10})$. При соотношении реагентов 2:1 образуется $3,1,2-(\eta^5-Cp)Co(1,2-Li_2V_9C_2H_9)$. Соединения выделены в виде карбоновых кислот. В качестве побочного соединения в небольшом количестве образуется $3,1,2-(\eta^5-C_5H_4Bu)CoV_9C_2H_{11}$ ¹⁵⁴.

Известны случаи электрофильного замещения атомов водорода в полиэдрическом лиганде кобальткарборана. Замещение происходит у атомов бора, наиболее удаленных от атомов углерода, с повышенной

вследствие этого электронной плотностью^{157, 158}. При действии в ледяной уксусной кислоте избытка брома на $[(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ образуется бромсодержащее производное $[(8,9,12-\text{Br}_3-1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_8)_2\text{Co}]^-$, изображенное на рис. 3²⁰. Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа⁴⁹. В аналогичных условиях бромруется и несимметричный комплекс — $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ ⁴⁷. Установлено, что бромирование $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ бромом в CH_2Cl_2 в присутствии AlCl_3 протекает ступенчато. В зависимости от количества брома образуется моно-, ди- или трибромпроизводные $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$. Авторы полагают⁴⁷, что первоначально замещение протекает у атома бора в положении 8, а затем последовательно в положениях 9 и 12. Аналогично получен $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1\text{-MeB}_9\text{C}_2\text{H}_{10-n}\text{Br}_n)$ ($n=1, 2$)⁴⁷. При бромировании комплекса $\text{CpCo}(1,6\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$ ⁶² замещение происходит также у атома бора¹⁵⁹. При действии избытка брома в CCl_4 образуется $\text{CpCo}(\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_7\text{Br}_2)$.

Успешно бромруются и гетеробиметаллокарбораны, в частности изомеры комплекса IV и V $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{CoNiB}_7\text{CH}_8$ (рис. 22). Бромирование осуществляют одним или двумя молями брома в CCl_4 , что дает соответственно моно- и дибромпроизводные¹³². Во всех рассмотренных случаях не наблюдается замещения в Cp-лиганде. Отметим, что кобальтоцен окисляется бромом до кобальтициния¹⁶⁰.

Таким образом, в условиях электрофильного бромирования кобальткарбораны ведут себя подобно карборанам³⁸. Более того, бромирование π -комплекса протекает даже в ледяной уксусной кислоте, тогда как карборан в этих условиях инертен.

Другая реакция электрофильного замещения, ацилирование по Фриделю — Крафтсу, также приводит к образованию только В-замещенных комплексов.

Ацилирование $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1,6\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$ с выходом 72% дает $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(8\text{-CH}_3\text{CO-B}_7\text{C}_2\text{H}_8)$. Ацильное производное легко образует соответствующий 2,4-динитрофенилгидразон, однако в присутствии LiAlH_4 не превращается в соответствующий карбинол¹⁵⁹. Комплекс $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1,10\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$ инертен в условиях ацилирования 1,6-изомера. Это, вероятно, является следствием более симметричного распределения электронной плотности по лиганду в 1,10-изомере.

Ацилирование $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ не протекает так гладко, как в случае $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1,6\text{-B}_7\text{C}_2\text{H}_9)$ ¹⁶¹. Реакцию ведут в атмосфере азота при действии CH_3COCl и AlCl_3 . Как и при бромировании, замещение происходит у атома В(8), наиболее удаленного от электродефицитных атомов углерода и обладающего поэтому более высокой электронной плотностью. Строение $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(8\text{-CH}_3\text{COB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ установлено методом рентгеноструктурного анализа¹⁶¹. Однако $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(8\text{-CH}_3\text{COB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ образуется в небольшом количестве и не является единственным продуктом реакции. Наряду с ним выделены $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(8\text{-RB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$, где $\text{R}=\text{Cl}, \text{OH}, \text{OSOCCH}_3$ ¹⁶¹. При ацилировании $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1\text{-PhB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ смесью CH_3COCl и AlCl_3 в дихлорэтаноле при 45—55° происходит только окисление связи В—Н и образование В-оксипроизводного¹⁶². Заметим, что среди известных циклопентаденильных π -комплексов кобальта в реакции ацилирования вступает только $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4)$, причем замещение протекает у углеродного атома C_4H_4 -лиганда (выход ~ 10%)¹⁶³.

При кипячении $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ в бензоле с избытком AlCl_3 образуется В-замещенное $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(8\text{-ClB}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ ¹⁶¹.

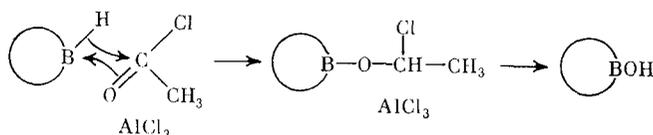
Связь В—Н в $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ окисляется легче, чем в *o*-карборане. Окисление происходит под действием CrO_3 в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ или

CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 ¹⁶², нитрующей смеси ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$) ¹⁶², а также при ацетилировании по Фриделю — Крафтсу ^{161, 162}. В первом случае наряду с $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(8\text{-HOV}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ образуются В-ацетокси- и В,В-диацетоксипроизводные ¹⁶². Реакция с нитрующей смесью дает нитрат $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(8\text{-O}_2\text{NOV}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ ¹⁶².

Нитрование $3,2,1-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ и $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(1\text{-PhV}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ дает два ряда соединений. С одной стороны, образуются *пара*-нитропроизводные — $3,2,1-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n)\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ и $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(1\text{-}n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$, а с другой, соответствующие В(8)-производные — $3,2,1-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n)\text{Co}(8\text{-O}_2\text{NOV}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ и $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(1\text{-}n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}8\text{-O}_2\text{NOV}_9\text{C}_2\text{H}_9)$ ¹⁶². Полагают, что первоначально образуется В-оксипроизводное, которые далее превращаются в нитрат.

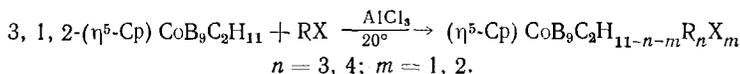
Образование из $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ В-окси- и В-ацетоксипроизводных $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(8\text{-RV}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ ($\text{R}=\text{OH}, \text{OCOCH}_3$) в условиях реакции ацетилирования (действие $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$) является довольно неожиданным результатом ^{161, 162}, так как смесь $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$ не обладает ярко выраженными окислительными свойствами. Более того, в реакции CH_3COCl и AlCl_3 с $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(1\text{-Ph-V}_9\text{C}_2\text{H}_{10})$ в дихлорэтане вместо ожидаемого ацетилирования по фенильному кольцу также наблюдается образование В-оксипроизводного — $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(1\text{-Ph-}8\text{-HO-V}_9\text{C}_2\text{H}_9)$ ¹⁶². Аналогично получен $3,2,1-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(1\text{-Me-}8\text{-HO-V}_9\text{C}_2\text{H}_9)$ ¹⁶².

Полагают, что образование В-оксипроизводных следует рассматривать как реакцию гидридного перемещения:

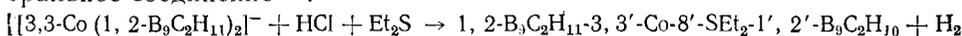


Это предположение хорошо согласуется с представлением о существовании повышенной электронной плотности у атома В(8) и с известными экспериментальными фактами (образование только В(8)-производных).

Повышенная гидридная подвижность атомов водорода, связанных с атомами бора, приводит к тому, что обмен водород — галоген в реакции алкилгалогенидов с $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ протекает легче, чем в случае карборанов $\text{V}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$. При действии RX ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{изо-Pr}, \text{X}=\text{I}, \text{Br}$) на $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ происходит как алкилирование, так и обменное галогенирование в карборановом ядре. В результате реакции выделяют В-галоген-В-алкилпроизводные $\text{CrCoV}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ ¹⁶⁴.



Существует другой ряд реакций дикарбороллильных комплексов кобальта, в которых замещение также проходит только у атома В(8). Все эти реакции проводят в присутствии кислот. При действии диэтилсульфида в сильноокислой среде на $[3,3\text{-Co}(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ образуется нейтральное соединение ¹⁶⁵:

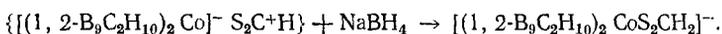


Обработка $[3,3\text{-Co}(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ сероуглеродом в присутствии AlCl_3 и HCl дает соединение $\{[3,3\text{-Co}(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2]^- \text{S}_2\text{C}^+\text{H}\}$, в котором оба дикарбороллила связаны мостиком $[\text{SC}^+(\text{H})\text{S}]$ ¹⁶⁶. Аналогично

реагирует 1,7-изомер¹⁶⁶; структура полученного соединения изображена на рис. 2^{48, 167}.

В образующихся комплексах стабилизация электронодефицитного атома углерода происходит за счет свободной пары электронов атома серы. Соединение, в котором фрагмент $[\text{OC}^+(\text{CH}_3)\text{O}]$ является мостиком между дикарболлилами, выделяют при действии смеси $\text{CH}_3\text{COOH} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ на $[\text{3,3-Co}(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ в присутствии каталитических количеств HClO_4 ¹⁴⁷. Полагают¹⁶⁵, что в ходе реакции образуется протонированный комплекс, который далее подвергается нуклеофильной атаке нейтральной молекулы (Et_2S или CS_2), в результате чего образуются соответствующие В(8)-производные и выделяется молекулярный водород^{165, 166}. Предположение о протонированном комплексе хорошо согласуется с гипотезой о гидридных свойствах водорода у атома бора в положении 8¹⁶².

Карбониевые центры в комплексах $\{[(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^--\text{O}_2\text{C}^+\text{CH}_3\}$ и $\{[(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^--\text{S}_2\text{C}^+\text{H}\}$ инертны к действию протонных растворителей. Это, вероятно, является следствием частичной делокализации положительного заряда на соседних гетероатомах, а также близости отрицательного заряда. Взаимодействие с NaBH_4 протекает быстро и с хорошим выходом¹⁶⁶:

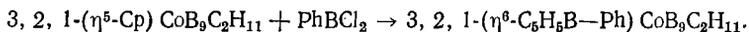


Гидролиз $\{[(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^--\text{O}_2\text{C}^+\text{CH}_3\}$ и аналогичного серусодержащего производного приводит к образованию диола и дитиола соответственно¹⁶⁶. Кроме того, при гидролизе $\{[(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^--\text{S}_2\text{C}^+\text{H}\}$ был выделен соответствующий тиолтиоформил¹⁶⁶.

Реакция $[\text{3,3-Co}(1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ с S_2Cl_2 в CH_2Cl_2 после щелочного метанолиза приводит к $[\text{8,8-S}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}]^-$ ¹⁶⁸. Аналогии в химии карборана эта реакция не имеет. Атом серы в комплексе обладает высокой реакционной способностью и легко алкилируется, при этом образуется $\text{8,8-RS}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{10})_2\text{Co}$, где R — алкил¹⁶⁸.

В присутствии солей диазония $[(7,8-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ образует комплекс $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot [(7,8-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$. При нагревании это соединение превращается в В-замещенное производное, в котором фениленовое звено занимает мостиковое положение между двумя дикарболлилами¹⁶⁹.

Интересна реакция дикарболлильного комплекса $3,2,1-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ с PhVCl_2 ¹⁷⁰. В данном случае имеется полная аналогия с химическим поведением кобальтоцена. В обоих случаях присоединение фрагмента $\text{Ph}(\text{Cl})\text{V}$ к Сr-лиганду сопровождается гетеролизом связи $\text{V}-\text{Cl}$ и реакцией расширения цикла, что приводит к образованию шестиэлектронного боринат-иона, координированного по π -типу¹⁵³



Первоначально $3,2,1-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ восстанавливают нафталин натрием в ТГФ, а затем после добавления избытка PhVCl_2 и обработки продукта реакции на воздухе с выходом 17% получают производное боринат-иона¹⁷⁰. При действии LiAlH_4 и H_2AlCl на $\text{CpCoB}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{CHSSn}(\text{OH})\text{R}$ происходит восстановление группы SnOH и образование $\text{CpCoB}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{CHSSn}_2\text{R}$ ¹⁷¹. Окисление $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{CHSSn}_2\text{OH}$ хромовым ангидридом в ацетоне в присутствии H_2SO_4 дает $3,1,2-(\eta^5\text{-Cp})\text{CoB}_9\text{C}_2\text{H}_9\text{CHSSn}_2\text{CHO}$. При этом окисление CH_2OH -группы до CHO -группы проходит легче, чем альдегидной до карбоксильной⁴⁶. Комплекс $(\eta^5\text{-CpCo})_2\text{B}_9\text{H}_8\text{CHSSn}_2\text{OH}$ под действием CrO_3 в кислой среде дает соответствующий альдегид. Дальнейшее окисление $(\eta^5\text{-$

$\text{CrCo}_2\text{V}_8\text{H}_8\text{CHCCNO}$ затруднено, по-видимому, вследствие сильных стерических препятствий¹¹¹.

Альдегидная и кетонная группы в $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{H}_8\text{CHCR}$ ($\text{R} = \text{CHO}$ ⁴⁶, COCH_3 ¹⁶¹) образуют с 2,4-динитрофенилгидразином соответствующие гидразоны. При действии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ или *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ на $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{H}_8\text{CHCCNO}$ происходит отщепление группы CHO с образованием $\text{CrCoV}_8\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_2$, а реакция с реактивами Гриньяра протекает стереоселективно и приводит к диастереомерным вторичным спиртам¹⁷¹. Восстановление $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{H}_8\text{CHCCOCH}_3$ по Клемменсену дает этилзамещенный комплекс¹⁶¹. Карбоновая кислота $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{H}_8\text{CHCCOOH}$ ($pK_a = 3,54$) действием диазометана превращается в метиловый эфир или в хлорангидрид при реакции с PCl_5 ⁴⁶. Хлорангидрид $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{H}_8\text{CHCCOCl}$ не гидролизуется, с бензолом очень медленно вступает в реакцию Фриделя — Крафта. Пассивность COCl -группы также рассматривают как следствие пространственных факторов⁴⁶. Обработка *В*-оксипроизводного $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(8\text{-NOV}_8\text{C}_2\text{H}_{10})$ уксусным ангидридом или CH_3COCl приводит к соответствующему *В*-ацетоксипроизводному $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(8\text{-CH}_3\text{OCOV}_8\text{C}_2\text{H}_{10})$ ^{161, 162}. Амино- ($pK_a = 6,04$) и винильная группы в $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(6\text{-RBV}_8\text{C}_2\text{H}_{10})$, где $\text{R} = \text{NH}_2$, $\text{CH} = \text{CH}_2$, обладают пониженной реакционной способностью по сравнению с соответствующими производными карббрана⁹⁶. Нитропроизводные $3,1,2-(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{H}_8\text{CHCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ и $3,1,2-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CoV}_8\text{C}_2\text{H}_{11}$ восстанавливаются при действии Sn и HCl в спиртовом растворе до соответствующих замещенных анилина¹⁶².

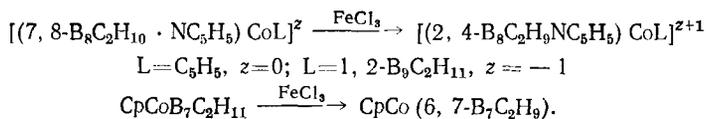
Таким образом, из приведенных примеров следует, что химическое поведение функциональных заместителей в полиэдрическом лиганде кобальткарборана мало отличается от обычных химических реакций функциональных групп.

Заканчивая обсуждение химических свойств кобальткарборанов, отметим, что комплекс $[(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-V}_{10}\text{CH}_{11})]^-$ по своим свойствам существенно отличается от рассмотренных здесь соединений. Комплекс химически инертен, устойчив при 100° в течение 90 часов в растворе KOH и EtOH . Соединение не вступает в реакции полиэдрического расширения и сжатия. Под действием окислителей (KMnO_4 , FeCl_3 или ион Ce^{4+}) анион $[(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-V}_{10}\text{CH}_{11})]^-$ не превращается в нейтральный комплекс, содержащий Co(IV) ¹⁰².

V. ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ НИДО-КОБАЛЬТКАРБОРАНЫ

Нидо-комплексы кобальта получают реакцией полиэдрического сжатия^{35, 118} (см. гл. III) или при действии нуклеофилов (пиридин, пиперидин, этанол) на *клозо*-комплексы типа $[(\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10}\text{CoL})]^z$, где $\text{L} = 1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$, $z = -1$; $\text{L} = \text{Cr}$, $z = 0$ ^{35, 53, 117, 118} (подробнее см. гл. IV).

При окислении полиэдрических *нидо*-кобальткарборанов $[(\text{V}_8\text{C}_2\text{H}_{10} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5)\text{CoL}]^z$ ^{35, 117} или $\text{CrCoV}_7\text{C}_2\text{H}_{11}$ (рис. 6)¹¹⁸ хлорным железом происходит отщепление нетерминального атома водорода и образование замкнутой системы *клозо*-кобальткарборана:



Образовавшийся $[1,2,4-(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-C}_6\text{H}_5\text{NB}_8\text{C}_2\text{H}_9)]^+$ осаждают PF_6^- -анионом. Соединение разрушается в полярных растворителях³⁵. Более устойчивый нейтральный *клозо*-комплекс $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{C}_2\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_{10}$ полу-

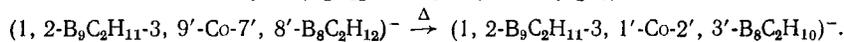
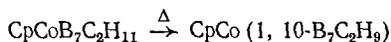
чен с выходом 34% в результате окисления $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{C}_2\text{H}_{10}\cdot\text{NHC}_5\text{H}_5$ хлорным железом и последующей обработки K_2CO_3 .³⁵

нидо-Кобальткарборан $(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,9'\text{-Co-}7',8'\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{11})^-$ подобно аниону $(\text{V}_9\text{C}_2\text{H}_{12})^-$ в присутствии HCl протонируется и превращается в комплекс $(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,9'\text{-Co-}7',8'\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{12})^-$ *нидо*-строения³⁵. Окисление последнего перекисью водорода в основной среде дает $(1,2\text{-V}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\text{-}3,1'\text{-Co-}2',4'\text{-V}_8\text{C}_2\text{H}_{11})^-$ (выход 75%)³⁵.

Основным продуктом реакции между $(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$ (VIII) и EtOH в присутствии FeCl_3 является $2,1,10\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ (IX).

Полагают⁵³, что реакция протекает через промежуточное образование *нидо*-комплекса $8,6,7\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_7\text{C}_2\text{H}_{11}$ (X), который после дегидрирования превращается в $3,2,1\text{-}(\eta^5\text{-Cr})\text{CoV}_7\text{C}_2\text{H}_9$ XI. Термическая перегруппировка последнего дает конечный *клозо*-комплекс (IX)⁵³.

При кипячении в циклооктане (при $\sim 150^\circ$) комплексы *нидо*-строения также могут быть превращены в *клозо*-кобальткарбораны^{53, 118}



Таким образом, *нидо*-кобальткарбораны обычно обладают свойствами карборанов *нидо*-строения³⁸.

VI. КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ТРЕХСЛОЙНЫЕ СЭНДВИЧИ

Комплекс $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$ является низшим гомологом среди известных полиэдрических дикобальткарборанов общей формулы $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$, $n=3\text{--}10$. Соединение существует в виде четырех изомеров, два из которых (1,7,2,3- и 1,7,2,4- $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$) содержат атомы кобальта в *пара*-положении по отношению к карборановому фрагменту (рис. 24). В зарубежной литературе соединения этого типа называют «triple — decked sandwich»; мы будем их обозначать как трехслойные сэндвичи. Существуют два эквивалентных, но отличных качественных описания типа связывания в этих соединениях^{116, 143}. Их можно рассматривать как дикобальткарбораны, существующие за счет сильных, в высокой степени делокализованных ковалентных взаимодействий (рис. 24а).

При этом в центральном $\text{Co}_2\text{V}_3\text{C}_2$ -фрагменте содержится 16 валентных электронов, что находится в соответствии с эмпирическим правилом^{24, 172}. В основе другого альтернативного описания связи находится формальное разделение молекулы на три плоские кольцевые системы (C_5H_5^- , $\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5^{4-}$ и C_5H_5^-) и два иона Co^{3+} (рис. 24, б).

Определены структуры $1,7,2,3\text{-}(\eta^5\text{-CrCo})_2(3\text{-MeV}_3\text{C}_2\text{H}_4)$ ¹¹⁵ и $1,7,2,4\text{-}(\eta^5\text{-CrCo})_2(2\text{-MeV}_3\text{C}_2\text{H}_4)$ ¹⁴³. Все три кольца в комплексах плоские, но не параллельные. Расстояния C—C в карборановом лиганде 1,7,2,3- и 1,7,2,4-изомеров составляют 1,44 и 1,52 Å соответственно.

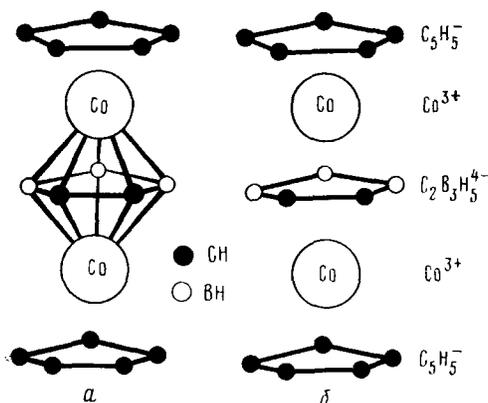


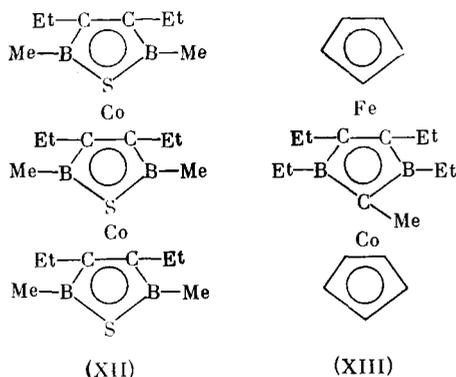
Рис. 24. Схематическое изображение двух различных описаний типа связи в «трехслойном» сэндвиче $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_5$

Результаты исследования спектров ЯМР¹H и ЯМР¹¹B обоих изомеров свидетельствуют о том, что электронная плотность в В₃С₂Н₅-лиганде 1,7,2,4-изомера делокализована по кольцу, тогда как в 1,7,2,3-изомере она локализована в основном на С—С-связи¹¹⁶. Присутствие заместителей в В₃С₂Н₅-лиганде изменяет положение химических сдвигов всех трех колец. Замещение в Ср-кольце оказывает влияние в основном на электронную плотность центрального В₃С₂Н₅-лиганда¹¹⁶.

В УФ-спектре красный комплекс 1,7,2,3-(СрСо)₂В₃С₂Н₅ поглощает в области 776 мкм, а зеленый 1,7,2,4-(СрСо)₂В₃С₂Н₅ — в области 555 мкм¹¹⁶. Наименее термически стабилен 1,7,2,3-изомер. При 200° он превращается в 1,2,3,5-, 1,2,4,5- и 1,7,2,4-изомеры²³. Изомеры (СрСо)₂В₃С₂Н₅ диамагнитны, устойчивы к окислению в твердом состоянии, не реагируют с водой^{115, 143}.

Изомер 1,7,2,4-(СрСо)₂В₃С₂Н₅ получен в результате окисления продуктов реакции СрNa и избытка СоСl₂ с карбораном 1,6-В₄С₂Н₆, предварительно обработанным нафталин-натрием^{70, 115}. Другой изомер и его С-замещенные получены в результате реакции (R-В₄С₂Н₆)⁻ с СрNa и СоСl₂ и последующего окисления (R=H, Me^{70, 115}, Ph, SiMe₃¹¹⁶). Реакцией [(η⁵-Ср)СоВ₃С₂Н₅]⁻ с избытком СоСl₂ и RC₅H₄Na в ТГФ получают 1,7,2,3-изомер или его Ср-замещенное СрСоВ₃С₂Н₅Со(С₅Н₄R) (R=H, Me, Et, SiMe₃)^{70, 115, 116}. Известен также трехслойный сэндвич 1,7,2,3-(η⁵-СрСо)₂(μ-2,3-1,3-С₃Н₄В₃С₂Н₃)¹⁷³. Реакция СрСо(СО)₂ с (С,С'-Ме₂В₄С₂Н₄)₂СоH в ТГФ при облучении или при кипячении в отсутствие облучения дает 1,2,4,5-(η⁵-СрСо)₂(Ме₂В₃С₂Н₃) и (η⁵-Ср)Со(Ме₂В₃С₂Н₃)·СоH(Ме₂В₃С₂Н₅)Со(η⁵-Ср)⁹⁸, тогда как при взаимодействии СрСо(СО)₂ с (Ме₂В₄С₂Н₄)₂FeH₂ образуется 1,7,2,3-(η⁵-Ср)Со(Ме₂В₃С₂Н₃)Fe(СО)₃⁶³.

В рассмотренных реакциях трехслойные сэндвичи образуются с низким выходом (≤5%) и в смеси с другими кобальткарборанами^{70, 98, 115, 173}. Выделяют соединения с помощью хроматографических методов на силикагеле. При взаимодействии Со₂(СО)₈ с тридибороленом образуется трехслойный сэндвич (XII), в котором тридибороленовый лиганд выполняет роль μ- и η-лиганда¹⁷⁴. Кислота Льюиса 1,3-диборолен, реагируя с Со₂(СО)₈, дает [η-R₄(Ме)В₂С₃]Со(СО)₂¹⁷⁵. При взаимодействии 1,3-диборолена с СрСо(СО)₂ в присутствии [СрFe(СО)₂]₂ образуется (XIII)¹⁷⁵. Соединения (XII) и (XIII) термически и окислительно устойчивы.



VII. σ-СОДЕРЖАЩИЕ КАРБОРАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Вследствие ярко выраженных электронодефицитных свойств В₁₀С₂Н₁₂ σ-комплекс [(В₁₀С₂Н₁₀)₂]₂Со²⁻ не содержит обычных стабилизирующих

лигандов (СО или PR_3). Комплекс кобальта образуется при действии на 2,2'-дилитий-бис-карборан безводного $CoCl_2$ ^{176, 177}.

Координационная сфера атома кобальта состоит из четырех σ -связей $Co-C$ и мостиковой связи $Co-N-B$. Икосаэдры карборана имеют тетраэдрическое расположение около атома кобальта ¹⁷⁸. Под действием окислительно-восстановительных агентов кобальт в $\{[B_{10}C_2H_{10}]_2Co\}^{2-}$ легко изменяет свою формальную степень окисления от +3 до +1 ^{176, 177}. Известен также комплекс $(HC_2B_{10}C_2H_{11})Co_2(CO)_6$, полученный из $Co_2(CO)_8$ и $HC\equiv CB_{10}C_2H_{11}$ ¹⁷⁹. Соединение не содержит прямой σ -связи кобальт — карборан, но является интересным представителем карборансодержащих ацетиленовых комплексов кобальта ¹⁸⁰.

VIII. КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ БОРАНЫ

Подобно кобальткарборанам известны кобальтборановые комплексы, которые можно рассматривать как производные борана, в полиэдр которого VH -вершина замещена $SrCo$ -группой. На рис. 25 приведена молекулярная структура 2-(η^5 -циклопентадиенил)-2-кобальт-нидо- η^5 -пентаборана-9 ¹⁸¹. Атом кобальта расположен между Sr - и V_4H_8 -фрагментами, причем последний по отношению к кобальту является трех-электроннодонорным лигандом ¹⁸¹. Известен также комплекс $(\eta^5-Sr)Co(5-B_9H_{13})$ и дикоальтборан $1,2-(\eta^5-SrCo)_2V_3H_5$, а также его замещенные — $1,2-(\eta^5-SrCo)_2(3-цикло-C_5H_9V_4H_5)$, $1,2-(\eta^5-SrCo)_2(4-цикло-C_5H_9V_4H_5)$ и $(\eta^5-SrCo)_2(\sigma-4-C_5H_9V_4H_5)$ ¹⁷³.

Кристаллическая и молекулярная структура $(\eta^5-Sr)Co(5-B_9H_{13})$ определены методом рентгеноструктурного анализа ¹⁸². Комплекс имеет *нидо*-строение и содержит четыре мостиковых связи, из которых три $V-N$ -типа и одна $V-N-Co$. Поверхность V_4 боранового лиганда почти параллельна плоскости Sr -кольца.

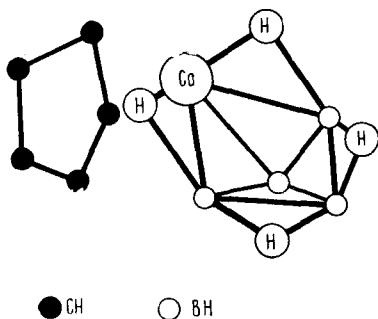


Рис. 25. Структура 2-(η^5 -циклопентадиенил)-2-кобальт-нидо-пентаборана (9) ¹⁸¹

Указанные соединения устойчивы к действию воздуха и воды. Комплекс $2-(\eta^5-Sr)CoV_4H_8$ подвергается полиэдрической перегруппировке при 200° , причем атом кобальта мигрирует в положение 1 ¹⁷³. Получают комплексы в виде смеси при добавлении избытка $CoCl_2$ и $SrNa$ в ТГФ к раствору $Na^+[B_5H_8]^-$ при -196° , которую затем разделяют методом ТСХ на силикагеле. По-видимому, образование $(SrCo)_2(3-цикло-$

$C_5H_9V_4H_5)$ и $(SrCo)_2(4-цикло-C_5H_9V_4H_5)$ происходит при гидрировании Sr -аниона боргидридом $(B_5H_8)^-$ ^{173, 183}. Кроме перечисленных выше соединений среди продуктов реакции $Na^+[B_5H_8]^-$ с $CoCl_2$ и $SrNa$ с более низким выходом позднее были выделены также $(\eta^5-SrCo)_3V_3H_5$, $(\eta^5-SrCo)_3V_4H_4$ и $(\eta^5-SrCo)_4V_4H_4$ ^{173, 184}. Кристаллическая и молекулярная структура $1,2,3-(\eta^5-SrCo)_3V_3H_5$ и $1,2,3-(\eta^5-SrCo)_3V_4H_4$ определены методом рентгеноструктурного анализа ¹⁸⁵. В условиях газофазного метода из пентаборана (9), циклопентадиена и кобальта получены не только вышеописанные комплексы ^{183, 184}, но и кластеры, содержащие пять атомов бора $(\eta^5-SrCo)_3V_5H_5$ и $(\eta^5-SrCo)_3V_5H_4C_5H_5$ ¹⁸⁶.

Симметричный кобальтборан $[(B_{10}H_{12})_2Co]^{2-}$ образуется при действии на лабильный $Zn(B_{10}H_{12}) \cdot (C_4H_8O)$ безводного $CoCl_2$ в ацетоне ¹⁸⁸. Соль $[N(CH_3)_4]_2[(B_{10}H_{12})_2Co]$ ¹⁸⁷ растворима в воде, лучше — в спирте и очень хорошо в ацетонитриле, ацетоне, ДМФА.

В результате взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с $\text{NaV}_{10}\text{H}_{13}$ ¹⁸⁸ или $\text{Na}_2(\text{V}_{18}\text{H}_{20})$ ^{189, 190} в ТГФ были получены карбонильные комплексы кобальтборанов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{V}_{10}\text{H}_{12})\text{Co}(\text{CO})_3]$ (выход 55%) и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{V}_{18}\text{H}_{20})\cdot\text{Co}(\text{CO})_3]$ (выход 20%) соответственно. Комплекс $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\cdot[\text{Co}(\text{V}_{10}\text{H}_{12})_2]$ является катализатором реакции конденсации нитрилов с ацетиленами, приводящей к образованию алкилпиридинов¹⁹¹. Реакцией 7- $\text{V}_{10}\text{H}_{12}\text{PR}$ с CoCl_2 и C_5H_6 в присутствии избытка КОН в безводном EtOH получены с выходом 15—35% кобальтсодержащие производные фосфадекaborана $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-V}_{10}\text{H}_{10}\text{PR})$ и $[(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-V}_{10}\text{H}_{10}\text{P})]$ - ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{Ph}$). Алкилирование $[(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-V}_{10}\text{H}_{10}\text{P})]$ - действием RI ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$) дает с высоким выходом $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(7\text{-V}_{10}\text{H}_{10}\text{PR})$. Предположение о строении сделано по данным ЯМР¹⁴V и ЯМР¹H, а также УФ-спектров¹⁹².

За время подготовки данного обзора к печати появился целый ряд работ, посвященных развитию теоретических представлений о строении и характере связей в металлокарборанах, а также новым методам синтеза и новым соединениям. В обзоре¹⁹³ обсуждаются природа связей в металлокарборанах, их строение и номенклатура, а также общие вопросы синтеза комплексов. В обзор включены таблицы с данными об известных комплексах; приведены методики синтеза основных металлокарборанов. В обзоре¹⁹⁴ обсуждены достижения в области химии металлокарборанов за последние 10 лет. Обзоры^{193, 194} включают исчерпывающую информацию о работах в области химии металлокарборанов, опубликованных по 1974 г. включительно. Библиография за 1950—1976 гг., отражающая результаты электрохимического исследования комплексов переходных металлов, в том числе кобальткарборанов, представлена в обзоре¹⁹⁵.

В работе¹⁹⁶ топология связи в полиэдрических боранах, карборанах и металлокарборанах рассмотрена с позиции теории графов. Эмпирическое правило Уэйда^{196, 197} широко используется как при рассмотрении основных закономерностей протекания различных типов перегруппировок в карборанах и металлокарборанах¹⁹⁸, так и при обсуждении структур кобальткарборанов^{199–203}. *клозо*-Комплексы 1,8,2,3- $(\eta^5\text{-Cr})_2$ -1-Fe-8-Co— $\text{V}_7\text{C}_2\text{H}_9$ ¹⁹⁹ и $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_4\text{H}_4$ ²⁰⁰, структуры которых определены методом рентгеноструктурного анализа, содержат меньшее количество электронов, чем следовало бы по правилу Уэйда. Авторы работы²⁰⁴ считают, что подобный дефицит электронов приводит либо к частичному заполнению *d*-орбиталей переходного металла, либо к образованию так называемой «экстра-связи» M—M и, как следствие этого, к искажению геометрии полиэдра (см., например,¹⁹⁹). Отклонением от правила Уэйда является и наличие пяти 12-вершинных кластеров, содержащих 28 электронов и имеющих как *нидо*-, так и *клозо*-строение^{201, 202, 205}. Причины этих отклонений также обсуждаются в работе²⁰⁶.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение цвиттер-ионов 5- $[(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)-2,3\text{-Me}_2\text{V}_4\text{C}_2\text{H}_3]\text{Co}(2,3\text{-Me}_2\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_3)$ ²⁰⁹ и $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-Me}_4\text{V}_8\text{C}_4\text{H}_8$ ²¹⁰, смешанного кластера 2,3,10- $(\eta^5\text{-Cr})_2$ -2-Ni-3-Co-V₇C₈²¹¹, кластера $(\eta^5\text{-CrCo})_2(\text{Me}_4\text{V}_8\text{C}_4\text{H}_8)$ ²⁰³, изоструктурного аналога одного из изомеров соответствующего незамещенного комплекса²⁰⁵; пентазамещенного соединения 8,1,2,3,7- $(\eta^5\text{-Cr})\text{Co}(12\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-1,2,3,7\text{-Me}_4\text{V}_7\text{C}_4\text{H}_6)$ ²⁰¹; полиэдра (NMe₄) $[(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_6\text{C}_{10}]$ ²⁰⁹; трехслойного сэндвича 1,7,2,3- $(\eta^5\text{-CrCo})_2[(\mu\text{-}2,3)\text{-}1,3\text{-C}_3\text{H}_4\text{V}_3\text{C}_2\text{H}_3]$, плоский бициклический лиганд $(\text{V}_3\text{C}_5\text{H}_7)^{4-}$ которого изоэлектронен пенталенид-аниону $(\text{C}_8\text{H}_7)^{-210}$; и *клозо*-металлокарборана 1,2- $(\eta^5\text{-CrCo})_2\text{V}_4\text{H}_6$, расстояние Co—Co в котором составляет 2,577 Å и является максимальным для такого рода соединений²¹¹.

Реакция в газовой фазе широко применяется для прямого синтеза кобальтборанов и кобальткарборанов. Получены 1-(η^5 -Cr)CoV₅H₉ и 2-(η^5 -Cr)CoV₅H₁₃²¹², а также (η^5 -Cr)Co(Me₂-SnV₄C₂H₄)²¹³, 1,7,2,5-(η^5 -CrCo)₂(2,5-Me₂-V₅C₂H₅) и другие²¹⁴. В последнем случае (работа²¹⁴) синтез проводят без предварительного получения карборанового лиганда, используя в качестве исходных реагентов металлический кобальт или CrCo(CO)₂ пентаборан(9) и бутин-2. В качестве исходного CrCo(CO)₂ используется все чаще. Реакция проводится при УФ-облучении²⁰⁵ или нагревании²¹⁸. Таким образом получены изомеры (η^5 -Cr)Co(Me₄V₆C₄H₆) и (η^5 -Cr)Co(Me₄V₇C₄H₇)²⁰⁵, а также изомеры 2-[*n'*-(2',4'-V₅C₂H₆)-1,8,5,6-(η^5 -CrCo)₂V₅C₂H₆], где *n'* = 1,3,5²¹⁸.

Продолжает развиваться метод, основанный на использовании продуктов частичной дегградации полиэдрических карборанов и боранов под действием нуклеофильных реагентов²¹⁹. Этим методом получены также π -комплекс [1,2-(η^5 -Cr)CoV₉CH₁₀]⁻²²⁰ и новые кобальтгетеробораны, содержащие As^{221, 222}, Sb²²², Se и Te²²³. В качестве исходных в этом методе использовали также (Me₂V₄C₂H₄)₂FeH₂²⁰⁴ и 2-(η^5 -Cr)CoV₄H₈²²⁴.

Увеличена область использования реакции полиэдрического расширения. Реакция проведена на примере Me₄V₅C₄H₈²⁰⁵ и никельборана [нидо-(η^5 -Cr)NiV₁₀H₁₂]⁻²²⁵.

Реакция окислительного слияния, рассмотренная ранее⁹⁸, изучена на новых примерах. Синтез (η^5 -Cr)Co[(R)(Me₄)V₇C₄H₆] (R=H²⁰⁵, C₂H₅O²⁰⁴) осуществлен при взаимодействии [(Me₂V₄C₂H₄)CoH·(Me₂V₃C₂H₃)]⁻²⁰⁵ или (Me₂V₄C₂H₄)₂FeH₂²⁰⁴ с CoCl₂ в присутствии циклопентаденилирующего агента. Комплекс (η^5 -Cr)CoV₇C₄H₁₁ и три изомера комплекса (η^5 -CrCo)₂V₆C₄H₁₀ образуются при обработке клозо-1,2,3-(η^5 -Cr)CoV₄C₂H₆ или нидо-1,2,3-(η^5 -CrCo)V₅C₂H₇ раствором КОН в этаноле.

Тетраметильное производное (η^5 -CrCo)₂(Me₄V₆C₄H₆), структурный аналог одного из изомеров комплекса (η^5 -CrCo)₂V₆C₄H₁₀, получен в качестве единственного продукта реакции в аналогичных условиях из соответствующих C,C'-диметильных замещенных кобальткарборанов²⁰⁵. В работах^{202, 205} обсуждается механизм реакции и обуславливающие его причины.

Химия дикарболлильного комплекса кобальта обогатилась новыми реакциями. При взаимодействии 3,1,2-(η^5 -Cr)CoV₉C₂H₁₁ с серой в бензоле в присутствии AlCl₃ образуется смесь меркаптоизомеров 3,1,2-(η^5 -Cr)Co(*n*-HS—V₉C₂H₁₀), где *n*=8 или 9. Симметричный комплекс образует в этих условиях S-мостиковое соединение Cs[Co(3,1,2-V₉C₂H₁₀)₂-8,8'-S]. В отсутствие серы конечным продуктом реакции является комплекс Cs[Co(3,1,2-V₉C₂H₁₀)₂-8,8'-(1,2-C₆H₄)] с мостиковым положением фениленового звена²²¹. Замещение водорода у атома бора в положении 8, имеющего повышенную электронную плотность, и образование комплекса с мостиковым положением заместителей наблюдается и в случае реакции [Co(V₉C₂H₁₁)₂]⁻ с реагентами NaNO₂, RCHO (R=H, Me), SeO₂ или Te в H₂SO₄. Азот-, селен- и теллурсодержащие комплексы легко алкилируются действием Me₂SO₄ с образованием [Co(V₉C₂H₁₀)₂-8,8'-X], где X=NHMe, NMe₂, Se⁺Me и Te⁺Me²²². Окислительно-восстановительные свойства «трехслойных» сэндвичей типа (CrCo)₂V₅C₂H₅ исследованы методами электрохимии²²⁸.

Подобно боранам, кобальтбораны 2-(η^5 -Cr)CoV₄H₈ депротонируются гидридом натрия, а также взаимодействуют с ацетиленом. В последнем случае образуется карборановая система, в частности 1,2,3-(η^5 -Cr)·CoV₃C₂H₇. С высшими алкинами RC≡CR' образуются «продукты присоединения» типа CrCoV₄H₈·RC₂R', которые рассматриваются как про-

межуточное соединения²¹⁹. При УФ-облучении 2-(η^5 -Cr)CoV₄H₈ в присутствии Fe(CO)₅ образуется смешанный кластер 1,2,3-(η^5 -Cr)₂Co₂(CO)₄·FeV₃H₃²¹⁹.

Для разделения и идентификации кобальткарборановых π -комплексов с успехом применяется жидкостная хроматография²²³.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Hawthorne, Acc. Chem. Res., 1, 281 (1968).
2. L. J. Todd, Adv. Organometal. Chem., 8, 87 (1970).
3. M. F. Hawthorne, G. B. Dunks, Science, 178, 462 (1972).
4. M. F. Hawthorne, Pure Appl. Chem., 33, 478 (1973).
5. L. J. Todd, Там же, 30, 587 (1972); перевод. см. ЖВХО им. Менделеева, 17, 429 (1972).
6. M. F. Hawthorne, Pure Appl. Chem., 29, 547 (1972).
7. D. S. Matteson, J. Organometal. Chem., 41, 13 (1972).
8. R. N. Grimes, Pure Appl. Chem., 39, 455 (1974).
9. M. F. Hawthorne, J. Organometal. Chem., 100, 97 (1975).
10. T. E. Paxson, K. P. Gallahan, E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, Proc. I. Japan — USA, 1975, p. 1, Organotransition — Met. Chem.
11. T. Onak, Organometal. Chem., 5, 67 (1976), A Special Periodical Report, A Review of the Literature Published during 1975, The Chemical Society Burlington House, London.
12. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Успехи химии, 43, 1207 (1974).
13. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 87, 1818 (1965).
14. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, Chem. Commun., 1965, 443.
15. A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, Inorg. Chem., 6, 1911 (1967).
16. D. St. Clair, Там же, 11, 377 (1972).
17. C. B. Harris, Там же, 7, 1517 (1968).
18. I. Pavlik, E. Maxova, Proc. III Conf. on Coordination Chemistry, Bratislava, 1971, p. 247; C. A., 77, 40848 (1972).
19. L. L. Lohr, Jr., W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 35, 1329 (1961).
20. M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, Jr., P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 879 (1968).
21. C. J. Jones, W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 543.
22. D. F. Dustin, W. J. Evans, C. J. Jones, R. J. Wiersema, H. Gong, S. Chan, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 96, 3085 (1974).
23. V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, 97, 4213 (1975).
24. E. L. Hoel, C. E. Strouse, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 13, 1388 (1974).
25. W. J. Evans, C. J. Jones, B. Stibe, R. A. Grey, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 96, 7405 (1974).
26. A. R. Siedle и др., Inorg. Chem., 13, 2321 (1974).
27. Л. Е. Виноградова, Л. А. Лейтес, Р. Х. Биккинеев, В. В. Кобак, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2641.
28. H. Binder и др., Z. anorgan. Allgem. Chem., 433, 26 (1977).
29. R. C. Adler, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 6174 (1970).
30. D. A. T. Young, T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 10, 786 (1971).
31. R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 96, 761 (1974).
32. D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 610.
33. R. E. Williams, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 18, 67 (1976).
34. Nomenclature of Boron Compounds, Inorg. Chem., 7, 1945 (1968).
35. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 7633 (1973).
36. G. D. Mercer, M. Tribo, F. R. Scholer, Inorg. Chem., 14, 764 (1975).
37. W. J. Evans и др., J. Organometal. Chem., 60, C27 (1973).
38. R. N. Grimes, Carboranes, Acad. Press, N. Y.—London, 1970; Карбораны (пер. В. В. Захарова, ред. А. Ф. Жигач), «Мир», М., 1974.
39. В. Т. Алексанян, Б. В. Локшин, Строение молекул и химическая связь, т. 5, Колебательные спектры π -комплексов переходных металлов, М., ВИНТИ, 1976, стр. 51.
40. Л. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, Тезисы докладов, 1-ая Всесоюзная конференция по металлоорганической химии, 184, 1979 г.
41. V. R. Miller, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 16, 15 (1977).
42. A. R. Siedle, G. M. Bodner, L. J. Todd, J. Organometal. Chem., 33, 137 (1971).
43. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1974, 38.
44. G. Evarard, J. A. Ricci, I. Bernal, Там же, 1974, 234.
45. R. Weiss, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 99, 1036 (1977).
46. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, Ж. общ. химии, 44, 2473 (1974).
47. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2377.
48. M. R. Churchill, K. Gold, Inorg. Chem., 10, 1928 (1971).

49. B. G. de Boer, A. Zalkin, D. H. Templeton, Там же, 7, 2288 (1968).
50. K. P. Callahan, Там же, 13, 1393 (1974).
51. R. E. Williams, Progr. Boron Chem., 2, 37 (1970).
52. W. J. Evans, C. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 95, 4565 (1973).
53. K. P. Callahan и др. Inorg. Chem., 13, 2842 (1974).
54. M. R. Churchill, K. Gold, Chem. Commun., 1972, 901.
55. M. R. Churchill, K. Gold, Inorg. Chem., 12, 1157 (1973).
56. K. P. Callahan, C. E. Strouse, A. L. Sims, M. F. Hawthorne, Там же, 13, 1397 (1974).
57. D. St. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, Там же, 8, 2080 (1969).
58. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Там же, 10, 863 (1971).
59. M. R. Churchill, A. H. Reis, J. Am. Chem. Soc., 92, 4993 (1970).
60. W. M. Maxwell, E. Sinn, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 98, 3490 (1976).
61. M. F. Hawthorne, T. A. George, Там же, 89, 7114 (1967).
62. T. A. George, M. F. Hawthorne, Там же, 91, 5475 (1969).
63. W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, Inorg. Chem., 15, 1343 (1976).
64. J. Plešek, B. Stibr, S. Hermanek, Synt. Inorg. Metal. Org. Chem., 3, 291 (1973).
65. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 93, 3063 (1971).
66. V. P. Miller, R. N. Grimes, Там же, 95, 2830 (1973).
67. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 611.
68. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Там же, 1973, 706.
69. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 13, 869 (1974).
70. R. N. Grimes и др., Там же, 13, 1138 (1974).
71. R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 1642 (1964).
72. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 462.
73. Л. И. Захаркин, А. В. Гребенников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2019.
74. T. Yoshizaki, M. Shiro, Y. Nakagawa, H. Watanabe, Inorg. Chem., 8, 698 (1969).
75. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ДАН СССР, 163, 110 (1965).
76. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, Tetrahedron Letters, 1965, 407.
77. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 579.
78. M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, R. C. Stafford, Inorg. Chem., 4, 1675 (1965).
79. D. Grafstein, J. Bobenki, J. Dvorak, H. F. Smith, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, M. M. Fein, Там же, 2, 1120 (1963).
80. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, ДАН СССР, 164, 577 (1965).
81. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Ж. общ. химии, 35, 1691 (1965).
82. В. И. Станко, В. А. Братцев, Там же, 37, 515 (1967).
83. В. И. Станко, В. А. Братцев, Там же, 38, 662 (1968).
84. W. H. Lipscomb, Boron Hydrides, W. A. Benjamin, N. Y., 1963.
85. M. F. Hawthorne, D. E. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 862 (1968).
86. D. V. Howe и др., Inorg. Chem., 10, 2516 (1971).
87. Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 471.
88. Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, Ж. общ. химии, 42, 2670 (1972).
89. Л. И. Захаркин, Э. И. Кукулина, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1866.
90. J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, Inorg. Chem., 9, 1561 (1970).
91. L. F. Warren, Jr., M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 89, 470 (1967).
92. M. F. Hawthorne, H. W. Ruhle, Inorg. Chem., 8, 176 (1969).
93. M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 896 (1968).
94. T. E. Paxson, M. K. Kaloustian, G. M. Tom, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Там же, 94, 4882 (1972).
95. D. S. Matteson, R. E. Grunzinger, Inorg. Chem., 13, 671 (1974).
96. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Ж. общ. химии, 47, 841 (1977).
97. W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 96, 7116 (1974).
98. W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, 98, 4818 (1976).
99. W. H. Knoch, Inorg. Chem., 10, 598 (1971).
100. D. E. Hyatt, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer, L. J. Todd, J. Am. Chem. Soc., 89, 3342 (1967).
101. W. H. Knoch, Там же, 89, 3342 (1967).
102. R. R. Reitz, D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 13, 1580 (1974).
103. J. Dolansky, K. Base, B. Stibr, Chem. Ind., 1976, 853.
104. J. L. Little, P. S. Welcker, N. J. Loy, L. J. Todd, Inorg. Chem., 9, 63 (1970).
105. L. J. Todd и др., J. Am. Chem. Soc., 90, 4489 (1968).
106. L. J. Todd и др., Inorg. Chem., 9, 2175 (1970).
107. W. R. Hertler, F. Klanberg, E. L. Muetterties, Там же, 6, 1696 (1967).
108. W. R. Hertler, Пат. США 3508885 (1970); С. А., 73, 5553 (1970).
109. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 90, 1663 (1968).
110. C. J. Jones, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 12, 608 (1973).

111. Л. И. Захаркин, В. В. Кобак, А. И. Ковредов, Р. Х. Биккинеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 921.
112. D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 96, 3462 (1974).
113. D. F. Dustin, W. Y. Evans, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 805.
114. C. G. Salentine, C. E. Strouse, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 15, 1832 (1976).
115. Don C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc., 95, 3046 (1973).
116. R. Weiss, R. N. Grimes, J. Organometal. Chem., 113, 29 (1976).
117. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1972, 900.
118. C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 94, 8391 (1972).
119. D. A. Young, R. I. Wiersema, M. F. Hawthorne, R. L. Smeath, J. L. Little, A. R. Burke, L. J. Todd, Chem. Commun., 1970, 693.
120. D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, Там же, 1972, 1329.
121. D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 12, 1380 (1973).
122. D. Grafstein, J. Dravak, Там же, 2, 1128 (1963).
123. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 92, 7213 (1970).
124. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2310.
125. G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 93, 2541 (1971).
126. D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Там же, 95, 1109 (1973).
127. M. R. Churchill, B. D. de Boer, Chem. Commun., 1972, 1326.
128. M. R. Churchill, B. G. de Boer, Inorg. Chem., 13, 1411 (1974).
129. M. R. Churchill, B. G. de Boer, J. Am. Chem. Soc., 96, 6310 (1974).
130. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Н. П. Левина, Ж. общ. химии, 44, 2478 (1974).
131. C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, Chem. Commun., 1973, 560.
132. C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 97, 6382 (1975).
133. V. R. Miller, L. G. Sneddon, Don C. Beer, R. N. Grimes, Там же, 96, 3090 (1974).
134. R. Weiss, R. F. Bryan, Acta Crystallogr., 33, 589 (1977).
135. W. M. Maxwell, R. N. Grimes, Chem. Commun., 1975, 943.
136. W. J. Evans, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 96, 301 (1974).
137. T. A. George, M. F. Hawthorne, Там же, 90, 1661 (1968).
138. M. K. Kaloustian, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Там же, 93, 4912 (1971).
139. M. K. Kaloustian, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Там же, 94, 6679 (1972).
140. W. N. Lipscomb, Science, 153, 373 (1966).
141. E. L. Muetterties, W. H. Knoth, Polyhydral Barenes, Marcel Dekker, N. Y., 1968.
142. R. N. Grimes, A. Zalkin, W. T. Robinson, Inorg. Chem., 15, 2274 (1976).
143. W. T. Robinson, R. N. Grimes, Там же, 14, 3056 (1975).
144. W. E. Gtizer, D. E. Smith, Chem. Commun., 1971, 8.
145. А. П. Снякин, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1971.
146. Л. И. Денисович, С. П. Губин, Успехи химии, 46, 50 (1977).
147. Н. Н. Рухляда, Е. В. Леонова, Н. С. Кочеткова, Н. В. Бычков. Тезисы докладов, 1-ая Всесоюзная конференция по металлоорганической химии, 200, 1979 г.
148. J. Rais, J. Terly, Radiochem. Radionat. Letters Czech., Bratislava, 22, 119 (1975).
149. L. Matel, R. Cech, Там же, 28, 67 (1977).
150. L. Matel, R. Cech, F. Macasek, S. Hermanek, J. Plešek, Там же, 29, 317 (1977).
151. M. Green и др., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 179.
152. E. L. Noel, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 96, 4676 (1974).
153. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, ред. А. Н. Несмеянов, «Наука», М., 1978, стр. 38, 39.
154. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2128.
155. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, Ж. общ. химии, 45, 476 (1975).
156. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, В. В. Кобак, Там же, 46, 1661 (1976).
157. W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, W. A. Vajamin, N. Y. 1966, p. 68.
158. G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 9, 893 (1970).
159. V. M. Graybill, M. F. Hawthorne, Там же, 8, 1799 (1969).
160. A. N. Nesmeyanov, R. B. Materikova, I. R. Lyatifov, T. Kh. Kurbanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, J. Organometal. Chem., 136, C 55 (1977).
161. T. Totani, H. Nakai, M. Shiro, T. Nakagana, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 1938.
162. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1338.
163. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, ред. А. Н. Несмеянов, «Наука», М., 1978, стр. 22.
164. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, Р. Х. Биккинеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 641.
165. M. F. Hawthorne, L. F. Warren, K. P. Callahan, N. F. Travers, J. Am. Chem. Soc., 93, 2407 (1971).
166. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 10, 594 (1971).
167. M. R. Churchill и др., J. Am. Chem. Soc., 91, 1222 (1969).
168. J. Plešek, S. Hermanek, L. Janoušek, Chem. Ind., 1974, 108.
169. J. N. Francis, C. J. Jones, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 94, 4878 (1972).

170. R. N. Leyden, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **14**, 2018 (1975).
171. Л. И. Захаркин, Р. Х. Биккинеев, Н. В. Грандберг, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1977**, 1582.
172. K. Wade, *Chem. Brit.*, **11**, 177 (1975).
173. V. R. Miller, R. Weiss, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5646 (1977).
174. W. Siebert, W. Rothermel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 333 (1977).
175. W. Siebert, U. Bochmann, Там же, **16**, 857 (1977).
176. D. A. Owen, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3194 (1970).
177. D. A. Owen, M. F. Hawthorne, Там же, **93**, 873 (1971).
178. R. A. Love, R. Van, Там же, **94**, 8274 (1972).
179. K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, Там же, **95**, 4574 (1973).
180. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, ред. А. Н. Несмеянов, «Наука», М., 1978, стр. 65.
181. L. G. Sneddon, D. Voet, *Chem. Commun.*, **1976**, 118.
182. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, **16**, 3251 (1977).
183. V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5078 (1973).
184. V. R. Miller, R. N. Grimes, Там же, **98**, 1600 (1976).
185. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, **16**, 3255 (1977).
186. L. W. Hall, G. J. Zimmerman, L. G. Sneddon, *Chem. Commun.*, **1977**, 45.
187. N. N. Greenwood, N. F. Trawes, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 169 (1966).
188. F. Klenberg, P. A. Wegner, G. W. Parschall, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **7**, 2072 (1968).
189. R. L. Smeath, J. L. Little, A. R. Burke, L. J. Todd, *Chem. Commun.*, **1970**, 693.
190. R. L. Smeath, L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **12**, 44 (1973).
191. R. A. Clement, Пат. США 3829429 (1974); *C. A.*, **81**, 135962 (1974).
192. J. L. Little, *Inorg. Chem.*, **15**, 114 (1976).
193. R. N. Grimes, *Organometallic Reactions and Synthesis*, **6**, 63 (1977).
194. K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *Adv. Organometal. Chem.*, **14**, 145 (1976).
195. D. de Moutauzon и др., *Electrochim. Acta*, **23**, 1247 (1979).
196. R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 7834 (1977).
197. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochim.*, **18**, 1 (1976).
198. R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 446 (1976).
199. В. И. Станко, В. Н. Братцев, С. П. Князев, *Успехи химии*, **48**, 241 (1979).
200. K. P. Callahan и др., *Inorg. Chem.*, **17**, 1658 (1978).
201. J. R. Pipal, R. N. Grimes, Там же, **18**, 257 (1979).
202. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3083 (1978).
203. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, **18**, 1936 (1979).
204. W. M. Maxwell, K.-S. Wong, R. N. Grimes, Там же, **16**, 3094 (1977).
205. W. M. Maxwell, R. N. Grimes, Там же, **18**, 2174 (1979).
206. E. K. Nishimura, *Chem. Commun.*, **1978**, 858.
207. K.-S. Wong и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5045 (1978).
208. W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **18**, 901 (1979).
209. J. R. Pipal, W. M. Maxwell, R. N. Grimes, Там же, **17**, 1447 (1978).
210. R. N. Grimes, J. R. Pipal, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4172 (1979).
211. G. E. Hardy, K. P. Callahan, M. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **17**, 1662 (1978).
212. V. Subrtova, *Acta Crystallogr.*, **33B**, 3843 (1977).
213. J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, **17**, 10 (1978).
214. J. R. Pipal, R. N. Grimes, Там же, **18**, 252 (1979).
215. R. Wilczynski, L. G. Sneddon, Там же, **18**, 864 (1979).
216. K.-S. Wong, R. N. Grimes, Там же, **16**, 2053 (1977).
217. G. J. Zimmerman и др., *J. Organometal. Chem.*, **154**, C29 (1978).
218. J. S. Plotkin, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **18**, 2165 (1976).
219. J. Plešek, B. Stibr, S. Hermanek, Пат. ЧССР 175600 (1978); *C. A.*, **91**, 5357 (1979).
220. B. Stibr, K. Base, J. Plešek, S. Hermanek, J. Dalansky, L. Janousek, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 803 (1977).
221. J. L. Little, S. S. Pao, *Inorg. Chem.*, **17**, 584 (1978).
222. J. L. Little, Там же, **18**, 1598 (1979).
223. J. L. Little, G. D. Friesen, L. J. Todd, Там же, **16**, 869 (1977).
224. R. Weiss, J. R. Bowser, R. N. Grimes, Там же, **17**, 1522 (1978).
225. R. N. Leyden и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3758 (1978).
226. J. Plešek, S. Hermanek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 1325 (1978).
227. J. Plešek, S. Hermanek, K. Base, L. J. Todd, W. F. Wright, Там же, **41**, 3509 (1976).
228. D. E. Brennau, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3399 (1979).
229. Z. Plzak, J. Plešek, B. Stibr, *J. Chromatogr.*, **168**, 280 (1979).