

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.621.2 : 548.737

МЕТАЛЛОКАРБОРАНЫ. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОСЛЕДНИХ ЛЕТ

Яновский А. И.

Дан обзор структурных исследований металлокарборанов (МКБ). Обсуждены современные теоретические представления об электронном строении кластерных и, в частности, полиэдрических МКБ-систем. Особенности геометрии полиэдров конкретных МКБ рассмотрены в связи со спецификой их электронного строения.

Библиография — 78 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	881
II. Современные представления об электронном строении МКБ	882
III. Структуры МКБ	884

I. ВВЕДЕНИЕ

Металлокарбораны (МКБ) — обширный класс полиэдрических соединений, которые наряду с атомами бора и углерода содержат в полиэдре один или несколько атомов металла. Эти соединения, занимающие промежуточное положение на стыке элементо- и металлоорганической химии, в последние годы стали объектом интенсивного изучения. Как это часто случается, результаты, получаемые в такой пограничной области науки, имеют не только большое самостоятельное значение, но и в немалой степени обогащают представления, сложившиеся в смежных дисциплинах, а нередко и стимулируют их развитие. Именно такую стимулирующую роль в отношении химии кластерных соединений сыграли в свое время МКБ, которые еще в середине 60-х годов явились одними из первых примеров металлосодержащих полиэдрических систем. Работа в этой области позволяет удачно сочетать изучение сложных и неожиданных превращений, глубоких термических перегруппировок с синтезом большого числа весьма устойчивых и перспективных в практическом отношении соединений.

Специфика МКБ определяется в первую очередь их необычными полиэдрическими структурами, отличающимися редким разнообразием, а зачастую и эстетическим совершенством. Естественно поэтому, что в изучении этих соединений структурные исследования (а они проводятся почти исключительно рентгеноструктурным методом) занимают в определенном смысле центральное место, поскольку, с одной стороны, доставляют ту необходимую информацию, без которой невозможно планировать и осуществлять синтез МКБ, а с другой, — служат основой для разработки и совершенствования теоретических представлений об их строении.

Для характеристики темпов роста числа структурных исследований МКБ в последние годы можно привести следующие цифры. Так, в исчерпывающем обзоре Граймса [1], охватывающем литературу по 1975 г., дан список свыше 400 синтезированных к тому времени соединений, из которых структурно были исследованы только 46; к началу 1981 г. было

проведено уже 95 рентгеноструктурных исследований МКБ, а за последние 1,5—2 года в этой области появилось еще около 25 работ.

Разнообразие структур МКБ приводит к тому, что во многих из этих работ не только устанавливается строение вновь синтезированного соединения, но и обнаруживаются новые типы полиэдров, необычные способы координации атомов металла или неизвестные ранее мотивы расположения атомов в полиэдре. Хотя со времени синтеза первого МКБ Хотторном и сотр. в 1965 г. [2] не прошло еще и 20 лет, уже сейчас сложились определенные теоретические представления, которые, если не всегда обладают достаточной предсказательной силой, то во всяком случае позволяют обобщить и систематизировать накопленный к настоящему времени экспериментальный материал. Здесь мы имеем в виду правила подсчета числа скелетных электронов (т. е. электронов, которые осуществляют связывание в полиэдре), иногда называемые правилами Уэйда, или правилами « $2n+2$ » [3]. Важная роль этих правил для объяснения строения кластерных соединений вообще и разнообразных полиэдрических производных бора в частности рассмотрена в ряде работ (см., например, [3—7]). В данном обзоре лишь кратко изложена суть представлений Уэйда с тем, чтобы использовать их в дальнейшем при рассмотрении структур МКБ.

II. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ МКБ

В наиболее последовательной и доступной форме представления, лежащие в основе правила « $2n+2$ », изложены в работе Кинга и Рауврея [5], которые рассматривают строение кластерных систем с позиций топологии полиэдра. Согласно их описанию, каждый из атомов бора или углерода (для простоты мы вначале рассмотрим чисто карборановый полиэдр) в n -вершинном полиэдре имеет одну внешнюю атомную орбиталь (АО), используемую для образования экзополіэдрической связи, две тангенциальные орбитали, направленные по касательной к огибающей полиэдра, и одну внутреннюю орбиталь, обращенную к центру полиэдра (внутреннюю и внешнюю орбитали можно рассматривать, например, как две sp -гибридные орбитали). При образовании кластера экзополіэдрические орбитали (n орбиталей) не затрагиваются, а взаимодействие $2n$ тангенциальных АО приводит к n связывающим и n разрыхляющим кластерным орбиталам [5]. Остается выяснить, что происходит с n внутренними орбиталями.

Сравнивая «суперароматические» пространственные кластеры с плоскими ароматическими системами (в которых sp^2 -гибридные орбитали, участвующие в образовании σ -связей ароматического цикла, сопоставлены с тангенциальными, а негибридизованные p -орбитали — с внутренними орбиталями атомов кластера), авторы работы [5] подчеркивают важное топологическое различие между этими двумя типами ароматических систем. Плоские системы характеризуются циклическими графами C_n , в которых каждый атом связан лишь с двумя соседями, тогда как кластерным полиэдрам соответствуют так называемые полные графы K_n , в которых каждый атом считается связанным со всеми остальными. Этим топологическим различием обусловлена разная форма квантовохимических уравнений, например разные матрицы линейных уравнений в простом методе Хюккеля (как известно, в этих матрицах отличны от нуля лишь те недиагональные элементы, которые соответствуют парам атомов, между которыми имеется химическая связь). Решение этих уравнений показывает, что в отличие от случая плоских молекул, например бензола (где взаимодействие шести «внутренних» p -орбиталей дает три связывающих и три разрыхляющих π -орбитали), в пространственных системах взаимодействие n внутренних орбиталей приводит лишь к одной связывающей и $n-1$ разрыхляющим кластерным орбиталям.

Таким образом, общее число связывающих МО в n -вершинном кластере составляет $n+1$ (n орбиталей, образованных тангенциальными, и

одна, образованная внутренними АО). Этот подход дает наглядное объяснение наблюдаемой экспериментально закономерности [3], согласно которой наиболее устойчивые карбораны с максимальной делокализацией электронной плотности имеют $2n+2$ скелетных электрона, осуществляющих связывание в полиэдре. Такие полиэдры имеют только треугольные грани; их называют *клозо*-(закрытыми) полиэдрами или дельтаэдрами.

При удалении одной из вершин *клозо*-полиэдра в нем возникает одна «открытая» (не треугольная) грань. Получающийся при этом полиэдр можно рассматривать как комбинацию двух полных графов, один из которых включает только внутренние, т. е. не находящиеся на «открытой» грани, а второй — только граничные (принадлежащие «открытой» грани) вершины. При взаимодействии внутренних орбиталей атомов, относящихся к каждому из графов, образуется по одной дополнительной связывающей орбитали. Таким образом, общее число связывающих орбиталей, образованных взаимодействием как тангенциальных, так и внутренних орбиталей, в подобных системах составляет $n+2$, где n — число вершин полиэдра. Такие полиэдры с одной «открытой» гранью называются *нидо*-полиэдрами (от греческого «нидо» — гнездо). Удалением двух вершин из *клозо*-систем могут быть получены так называемые *арахно*-структуры (от греческого «арахне» — паутина) с $2n+6$ скелетными электронами.

Таким образом, избытку скелетных электронов (по сравнению с $2n+2$) соответствует раскрытие полиэдра, образование *нидо*- и *арахно*-систем. Недостаток скелетных электронов также сказывается на характере кластерного полиэдра, приводя к возникновению весьма необычных структур, в которых одна или несколько треугольных граней центрированы дополнительными вершинами («шапками»). Эти полиэдры также могут быть формально отнесены к *клозо*-системам, поскольку они содержат только треугольные грани. Однако в отличие от полиэдров, представляющих собой «нормальные» $2n+2$ -электронные кластеры, полиэдры с дополнительными вершинами могут быть рассечены на два меньших *клозо*-полиэдра (например, по плоскостям граней, центрированных шапками). Некоторые подобные «сверхэлектрондефицитные» системы будут рассмотрены ниже.

В заключение этого раздела укажем, каким образом следует производить подсчет числа скелетных электронов в конкретных, в частности полиэдрических МКБ-системах (табл. 1). Из сказанного очевидно, что ВН- и СН-группы поставляют в полиэдр по три орбитали и соответственно два и три электрона. При вхождении в полиэдр атома переходного металла предполагается, что из девяти имеющихся у него орбиталей он использует для связывания в полиэдре три, а остальные шесть используются для связей с внешними лигандами. Считается, что электроны металла и лигандов в первую очередь заполняют орбитали, не участвующие в связывании в полиэдре, т. е. шесть внешних орбиталей. Поэтому группа ML_n вносит в полиэдр x электронов металла и k электронов от n лигандов, а 12 электронов располагаются на экзополіэдрических орби-

ТАБЛИЦА 1

Число электронов, поставляемых в МКБ-полиэдр различными группами

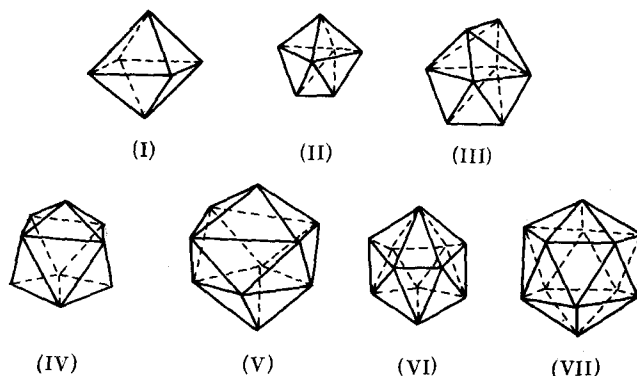
Группа	Число электронов	Группа	Число электронов
ВН	$3-1=2$	$Fe(CO)_3$	$8+6-12=2$
СН	$4-1=3$	CoCp	$9+5-12=2$
PMe	$5-1=4$	$RhH(PPh_3)_2$	$9+1+4-12=2$
$Re(CO)_3$	$7+6-12=1$	$NiC_2B_9H_{11}$	$10+4-12=2$
$FeCp^*$	$8+5-12=1$	$Pt(PPh_3)_2$	$10+4-12=2$
$CoC_2B_9H_{11}$	$9+4-12=1$	NiCp	$10+5-12=3$
$Rh(PPh_3)_2$	$9+4-12=1$	$AuC_2B_9H_{11}$	$11+4-12=3$

* Здесь и далее Cp — это циклопентадиенил.

талях. Таким образом, суммарно группа ML_n поставляет в полиэдр $x+k-12$ скелетных электронов. Например, группировки $Fe(CO)_3$, $CoCr$, $Pt(PR_3)_2$ и др. служат, как и группа BH , донорами двух электронов, а группировка $NiCr$, так же, как и CH , вносит в полиэдр три электрона.

III. СТРУКТУРЫ МКБ

Перейдем теперь непосредственно к обсуждению структур МКБ. Ниже приведены идеальные *клозо*-полиэдры, характерные для ионов $B_nH_n^{2-}$ и карборанов с $n=6-12$ (табл. 2).



Имеющие одинаковое число вершин полиэдры МКБ и карборанов чаще всего аналогичны, хотя введение атома металла обычно понижает симметрию полиэдра по сравнению с соответствующими карборанами. В ряде случаев для МКБ обнаружены новые каркасы, не имеющие аналогов в структурной химии боранов и карборанов; однако и для их описания нередко бывает удобно исходить из приведенных в табл. 2 *клозо*-систем.

ТАБЛИЦА 2

клозо-Полиэдры, характерные для ионов $B_nH_n^{2-}$ и карборанов $C_2B_{n-2}H_n$

Номер	Ион	Полиэдр	Группа симметрии	Число вершин	Число ребер	Число граней
(I)	$B_6H_6^{2-}$	Октаэдр	O_h	6	12	8
(II)	$B_7H_7^{2-}$	Пентагональная бипирамида	D_{5h}	7	15	10
(III)	$B_8H_8^{2-}$	Додекаэдр	D_{2d}	8	18	12
(IV)	$B_9H_9^{2-}$	Трехшапочная треугольная призма	D_{3h}	9	21	14
(V)	$B_{10}H_{10}^{2-}$	Двухшапочная квадратная антипризма	D_{4d}	10	24	16
(VI)	$B_{11}H_{11}^{2-}$	Октаэдраэдр	C_{2v}	11	27	18
(VII)	$B_{12}H_{12}^{2-}$	Икосаэдр	I_h	12	30	20

Далее рассмотрены структуры МКБ с разным числом вершин полиэдра n ; при этом для каждого n приведены не все изученные структуры, а наиболее характерные и типичные примеры. Более полное представление о структурах МКБ можно получить из ряда предшествующих обзорных работ [1, 8—15].

1. Высшие (12- и 13-вершинные) МКБ

Наиболее обширный и широко изученный класс МКБ — икосаэдрические 12-вершинные МКБ (рис. 1)¹. К этому классу относится и первый структурно изученный МКБ — $CrFeC_2B_9H_{11}$, имеющий структуру сэндвича [16]. Атом железа в нем симметрично координирован циклопентадиенильным лигандом и «открытой» пентагональной гранью C_2B_3

¹ На рис. 1, а также на некоторых из последующих рисунков атомы С обозначены черными кружками.

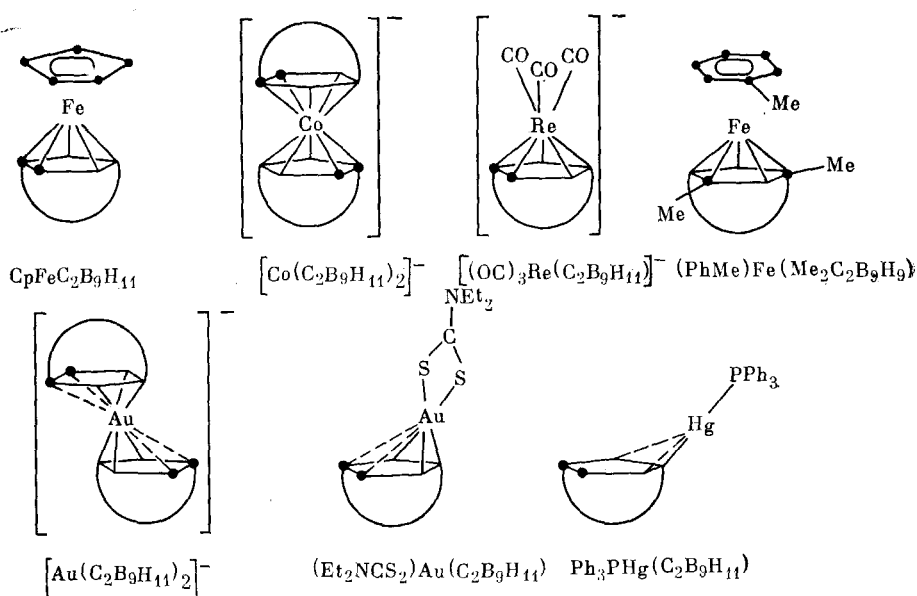


Рис. 1. 12-Вершинные МКБ [16—23]; нидо-икосаэдрические фрагменты для простоты изображены в виде полуокружностей

дикарболлидного $(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})^{2-}$ лиганда; расстояния Fe—C и Fe—B в пределах точности измерения одинаковы и составляют 2,04 Å.

Впоследствии было синтезировано большое число 12-вершинных МКБ, включающих металлы почти всех групп периодической системы; более 40 из них исследовано рентгеноструктурным методом. Почти все 12-вершинные металлокарбораны имеют более или менее сильно искаженную икосаэдрическую структуру и, в отличие от упомянутого выше производного Fe, в большинстве случаев являются диамагнитными комплексами, удовлетворяющими правилу Уэйда. В качестве примера можно привести два исследованных в виде солей цезия МКБ-аниона $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ [17] и $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ [18], которые относятся к наиболее давно известным МКБ, а также синтезированный несколько лет назад π -ареновый комплекс двухвалентного железа $(\text{MePh})\text{FeX} \cdot \text{X}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)$ [19]. В этих соединениях обнаружена вполне симметричная координация атома металла π -дикарболлидным лигандом. Однако такая симметричная координация в 12-вершинных МКБ наблюдается далеко не всегда. Так, при переходе от d^6 - и d^7 -комплексов Fe^{II} , Co^{III} , Re^{I} и др. к d^8 -комплексам Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III} и далее к d^{10} -производным Hg^{II} обнаруживаются значительные искажения симметричной координации, выражающиеся в сдвиге атома металла в сторону атомов В «открытой» грани и в нарушении ее планарности, что способствует удалению атомов С от атома металла и укорочению связи С—С в случае орто-дикарболлидного лиганда. Такое искажение координации карборанового лиганда можно назвать «сдвиговым», а в частном случае орто-дикарболлидного лиганда «псевдо- π -аллильным».

Например, в анионе $[\text{Au}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ [20] различие расстояний Au—В и Au—С достигает $\sim 0,5$ Å, угол перегиба «открытой» грани по линии В... В составляет $13,6^\circ$, а связь С—С укорачивается до 1,46 Å. Дальнейшее «раскрытие» МКБ-полиэдра при переходе к производному ртути $\text{Ph}_3\text{PHg}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ [21] приводит к тому, что атом металла оказывается связанным лишь с одним атомом В «открытой» грани (Hg—В 2,20 Å), а связывание с его соседями в этой грани принимает характер слабого взаимодействия (Hg... В 2,50 и 2,53 Å). Наконец, комплекс таллия можно рассматривать скорее как двойную соль $[\text{R}_4\text{P}]^+\text{Tl}^+[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$, нежели как фосфониевую соль таллийкарборанового аниона ($\text{Tl} \dots \text{В}$ 2,664—2,744; $\text{Tl} \dots \text{С}$ 2,915 Å [22]).

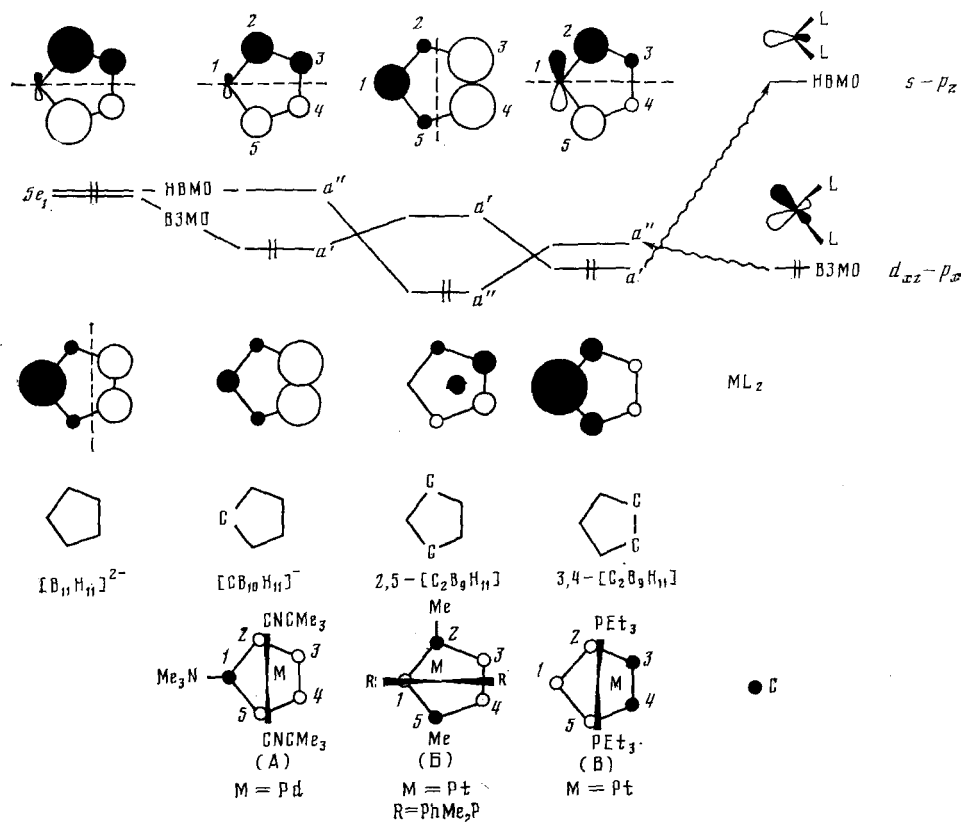


Рис. 2. Сопоставление результатов теоретического [25, 26] и экспериментального [25, 27, 28] исследований геометрических особенностей молекул 12-вершинных МКБ

Следует подчеркнуть, что указанные нарушения *клозо*-структуры наблюдаются при формальном соблюдении правила « $2n+2$ » и не зависят от того, выполняется ли для координации атома металла правило 18 электронов. Об этом свидетельствуют данные по структурам двух представленных на рис. 1 комплексов золота — $[(Et_2NCS_2)_2Au]^+ \times [Au(C_2B_9H_{11})_2]^-$ [20] и $(Et_2NCS_2)Au(C_2B_9H_{11})$ [23], в которых наблюдается одинаково отчетливое псевдо- π -аллильное искажение, хотя в первом из них атом Au имеет 20-, а во втором — 18-электронную оболочку. Единственное пока структурное исследование платинакарборана $Pt(C_2B_9H_{11})_2$ [24], включающего атом Pt в степени окисления +4, показывает, что искажения полиэдра не определяются присутствием в нем того или иного конкретного атома металла, а обусловлены, очевидно, лишь его электронной конфигурацией. Действительно, в указанном d^6 -комплексе атом платины входит в два фактически симметричных икосаэдра: средние расстояния Pt—C и Pt—B составляют 2,24 и 2,20 Å соответственно.

Изучению природы «сдвиговых» искажений симметричной координации металла в 12-вершинных МКБ посвящены работы [25, 26], где проведен расчет взаимодействия фрагмента $Pt(PH_3)_2$ с борановым анионом $B_{11}H_{11}^{2-}$ и его карборановыми аналогами расширенным методом Хюккеля (рис. 2). Расчет показал, что характер координации атома металла, а также ориентация PtP_2 -группы относительно лиганда определяются взаимодействием между высшей заполненной МО (ВЗМО) этой группы (т. е. гибридной $d_{xz}-p_x$ -орбиталью, локализованной в плоскости связей Pt—P) и низшей вакантной МО (НВМО) лиганда. В борановом анионе $B_{11}H_{11}^{2-}$ два электрона находятся на дважды вырожденном $5e_1$ -уровне. В результате замены одного или двух атомов В «открытой» грани на атомы С вырождение снимается, причем расположение узловой плоскости НВМО зависит от положения атомов С в карбора-

новом лиганде. Оптимальное перекрытие ВЗМО металла и НВМО лиганда осуществляется при такой ориентации, когда их узловые плоскости совпадают. Узловая плоскость ВЗМО фрагмента $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ перпендикулярна плоскости PtP_2 , поэтому в случае лигандов $\text{CB}_{10}\text{H}_{11}$ (I) и *орто*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (III) (см. рис. 2) фрагмент ML_2 должен располагаться перпендикулярно плоскости симметрии лигандов, а в случае лиганда *мета*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (II) — параллельно ей. Именно такая ориентация осуществляется в трех исследованных структурно комплексах Pd и Pt: $(\text{Me}_3\text{CNC})_2 \times \text{Pd}(1\text{-Me}_3\text{NCB}_{10}\text{H}_{10})$ [27], $(\text{PhMe}_2\text{P})_2 \text{Pt}(2,5\text{-Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)$ [28] и $(\text{Et}_3\text{P})_2 \times \text{Pt}(3,4\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ [25].

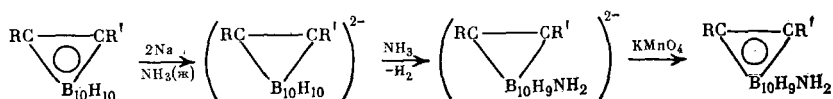
Рис. 2 иллюстрирует еще один, пожалуй еще более важный вывод, полученный в работах [25, 26]. Расчет показывает, что НВМО карборанового лиганда локализована в значительно большей степени на атомах В, чем на атомах С. Это обстоятельство качественно объясняет «сдвиговые» искажения МКБ-икосаэдров, наблюдаемые для 12-вершинных комплексов металлов с электронной конфигурацией $d^8\text{-}d^{10}$.

С самым обширным и хорошо изученным классом МКБ—12-вершинными комплексами — связаны и наиболее реальные в настоящее время перспективы практического использования МКБ. Несколько лет назад было проведено структурное исследование [29] гидридного комплекса родия $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ — эффективного гомогенного катализатора гидрирования олефинов. При исследовании каталитических свойств этого комплекса установлено, что скорость реакции гидрирования уменьшается при добавлении к реакционной смеси свободного трифенилфосфина. Авторы [29] предположили, что процесс каталитического гидрирования проходит при участии координационно-ненасыщенного атома металла, а первой, лимитирующей стадией катализа является отщепление Ph_3P -лиганда.

Эти представления были использованы для целенаправленного синтеза нового родийкарборанового комплекса, обладающего еще большей каталитической активностью. В новом, также исследованном структурно [30] соединении $(\text{Ph}_3\text{P})\text{HRhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{C}_4\text{H}_7$ атом Rh координирован по η^2 -типу двойной связью бутенильного заместителя дикарболлидного лиганда (рис. 3). В условиях реакции гидрирования прежде всего гидрируется η^2 -координированная двойная связь, активированная за счет взаимодействия с атомом Rh. Вследствие этого атом металла становится координационно-ненасыщенным, чем и обусловлены каталитические свойства комплекса. Действительно, описанный комплекс оказался одним из самых эффективных из известных в настоящее время катализаторов гомогенного гидрирования олефинов. Несколько меньшую каталитическую активность проявляет родственный ему алкенгидридный карборановый комплекс родия состава $(\text{Ph}_3\text{P})\text{HRhC}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_8\text{H}_{14}$ [31] с ненасыщенным экзополлиэдрическим 9-членным циклом, двойная связь которого координирует атом металла (рис. 3).

Еще один обладающий каталитической активностью комплекс родия $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{HRhC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ [32] (рис. 4) относится к очень немногочисленной группе структурно охарактеризованных 13-вершинных МКБ. Эти комплексы имеют так называемый докосаэдрический полиэдр, в котором, в отличие от икосаэдра, «открытая» пентагональная грань, координирующая атом металла, заменена на гексагональную. Структурные исследования 13-вершинных комплексов кобальта $\text{CoCoC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ [33] и титана $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]$ [34] с докосаэдрическим строением имеют большое значение для понимания механизма некоторых реакций в ряду производных *о*- и *м*-карборана.

В 1967 г. советскими авторами был предложен эффективный метод получения В-замещенных производных *о*-карборана действием нуклеофильных агентов на продукты восстановления производных *о*- и *м*-карборанов раствором натрия в жидком аммиаке (см. обзор [35]). Предполагается, что этот процесс идет через промежуточное образование дианионов дикарбадодекаборатов (14):



Дикарбододекаборат-анион образуется также при восстановлении *o*-карборана металлическим натрием в ТГФ в присутствии каталитических количеств нафталина. Введение в реакционную смесь солей переходных металлов (CoCl_2 и TiCl_4) позволило выделить производные дикарбододекаборат-аниона в индивидуальном виде и исследовать их

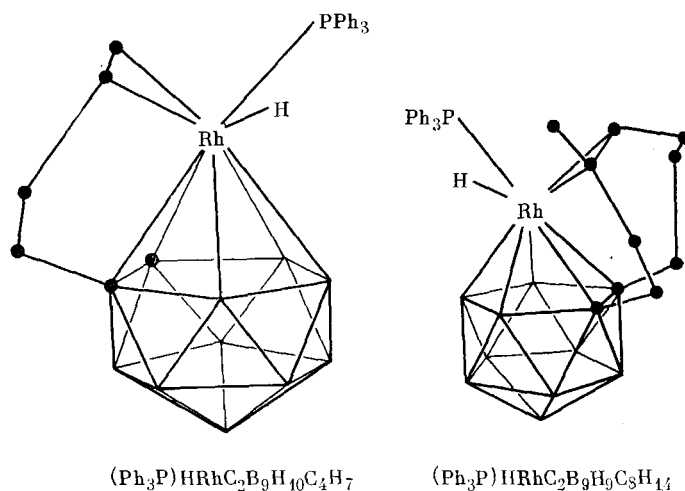


Рис. 3. Структуры алкенгидридных 12-вершинных комплексов родия — катализаторов гомогенного гидрирования олефинов [30, 31]

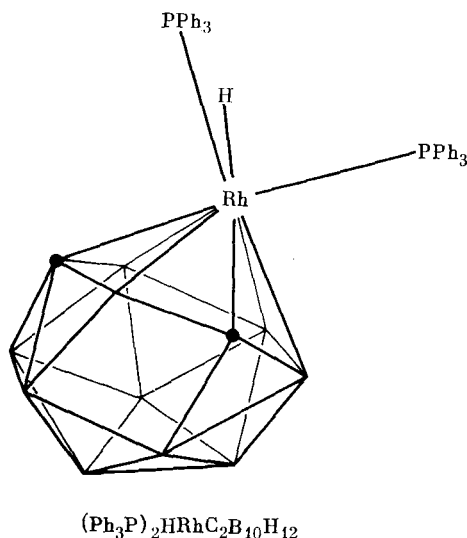


Рис. 4. Структура $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})$ [32]

строение [33, 34]. Можно надеяться, что подробные исследования 13-вершинных МКБ дадут в будущем возможность более детально исследовать механизм этой реакции, имеющей исключительно важное значение для химии *o*- и *m*-карборана, а также объяснить преимущественное образование лишь некоторых из принципиально возможных изомеров ее конечных продуктов.

2. 11-Вершинные МКБ

Для 11-вершинных *клозо*-МКБ характерна геометрия октадекаэдра (рис. 5). Многие структурно исследованные 11-вершинные МКБ, например изученный нами кобальтакарборан $\text{CrCoC}_2\text{B}_8\text{H}_9\text{Br}$ [36], можно рассматривать как результат координации атома металла по неплоской гексагональной «открытой» грани боруглеродного каркаса, напоминающего корзинку и хорошо известного в химии бора как каркас декаборана-14 ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$). В отличие от икосаэдра, в котором каждая вершина имеет пятерых ближайших соседей в полиэдре, в октадекаэдре с 5-координационными (здесь и далее под координационным числом (КЧ) понимается число ближайших соседей в полиэдре) имеются две 4- и одна 6-координационные вершины. Многочисленные исследования структур МКБ с полиэдрами, включающими неоднотипные вершины, а также изучение термических перегруппировок в этих системах [9] показали, что наиболее устойчивы термодинамически, как правило, те изомеры, в которых атомы С занимают вершины с наименьшими, а атомы металла — с наибольшими КЧ. Хорошей иллюстрацией этого положения может служить структура биметаллического 11-вершинного МКБ формулы $\text{Cr}_2\text{FeCoC}_2\text{B}_7\text{H}_9$, в октадекаэдрическом полиэдре которого два атома С занимают 4-координационные, а атомы Fe и Co — соответственно 6- и 5-координационные вершины. В этой молекуле имеется 23 скелетных электрона вместо 24, ожидаемых для *клозо*-МКБ, что, по мнению авторов структурного исследования [37], вызывает некоторые искажения геометрии (обнаружены различия длин химически эквивалентных связей В—В на $\sim 0,10 \text{ \AA}$), приводящие к утере плоскости симметрии полиэдром FeCoC_2B_7 . Следует отметить, однако, что недостаток одного электрона не сказывается на геометрии обсуждавшегося выше циклопентаденилдикарболлильного комплекса железа $\text{CrFeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ [16].

Различие КЧ атомов полиэдра влияет на длины связей с их участи-

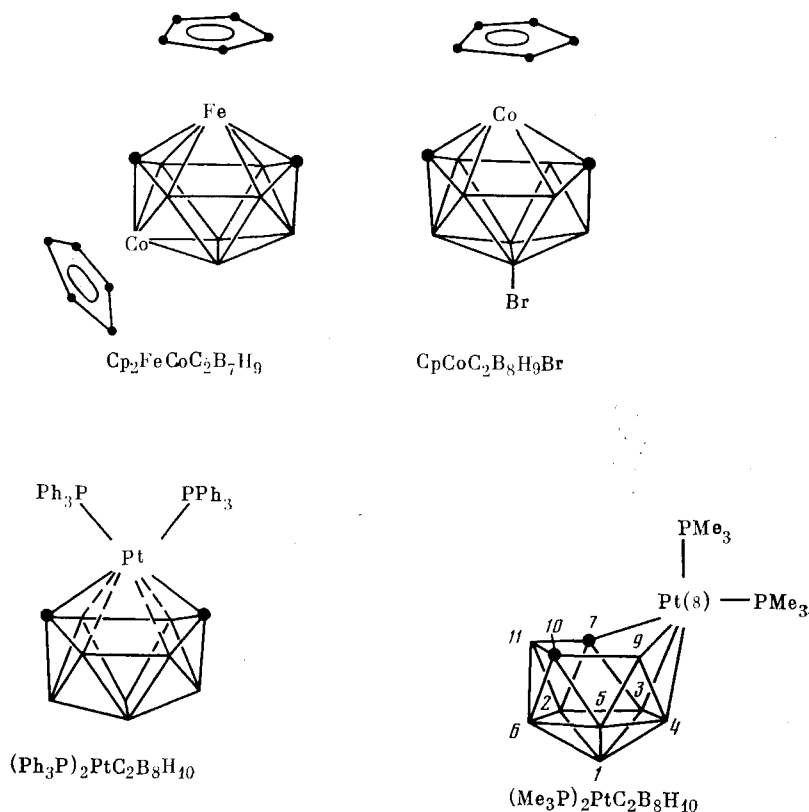


Рис. 5. 11-Вершинные МКБ [36—39]

ем. Эта разница позволяет, например, объяснить существенное (до $\sim 0,3$ Å) различие расстояний $\text{Co}-\text{C}$ и $\text{Co}-\text{B}$ в $\text{SrCoC}_2\text{B}_8\text{H}_9\text{Br}$. В то же время увеличение расстояний $\text{Pt}-\text{B}$ до $2,60-2,66$ Å по сравнению со связями $\text{Pt}-\text{C}$ длиной $2,17$ Å в комплексе $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ [38] вряд ли можно объяснить лишь влиянием различия КЧ атомов В и С. Это становится тем более очевидным, если обратиться к другому 11-вершинному платинакарборану $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ [39]. Этот комплекс, хотя и содержит 24 скелетных электрона, имеет фактически не октадекаэдрическую, а *нидо*-икосаэдрическую структуру, хотя его полиэдр и может рассматриваться как сильно искаженный октадекаэдр, в котором атом металла очень значительно сдвинут относительно плоскости симметрии полиэдра. В результате расстояния от атома Pt до наиболее удаленных атомов В и С «бывшей открытой грани» октадекаэдра ($3,10$ и $2,82$ Å) вовсе не отвечают валентному взаимодействию.

Хотя 11-вершинные МКБ изучены значительно менее подробно, чем 12-вершинные, однако уже на немногих рассмотренных примерах выясняется, что и здесь, по-видимому, проявляется та же закономерность, что и для икосаэдрических МКБ: включение атома металла с d^8 -конфигурацией приводит к «разрыхлению» полиэдра, а иногда, как например в последнем случае платинакарборана [39], и к понижению его симметрии. В дальнейшем будет показано, что эта закономерность выполняется и для низших МКБ.

3. 10-Вершинные МКБ

К 11-вершинным МКБ с октадекаэдрическим полиэдром в структурном отношении очень близки довольно подробно изученные 10-вершинные *нидо*-карбораны, имеющие каркас декаборана-14. В кобальтакарборане $\text{SrCo}(\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11})$ [40] (рис. 6) группировка SrCo так же, как и каждая из ВН-групп, является, как обычно, донором двух электронов, две СН-группы дают в полиэдр по три электрона; источником еще двух электронов служат мостиковые гидридные атомы, объективно локализованные в структурном исследовании [40]. В общей сложности комплекс содержит 24 скелетных электрона и имеет структуру 10-вершинного *нидо*-полиэдра.

Если в комплексе кобальта атом металла, как и следовало ожидать, занимает высококоординационную позицию в «открытой» грани, то в

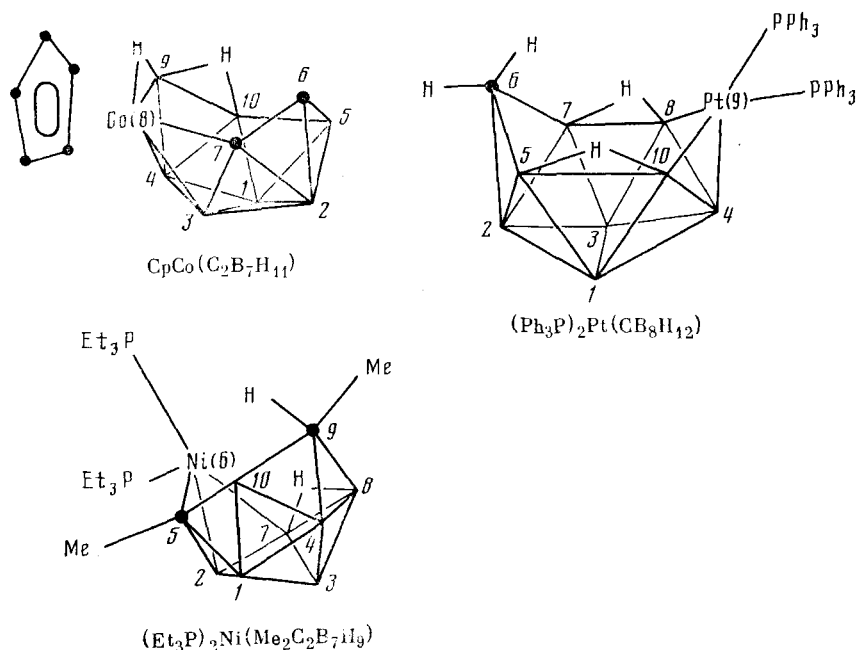


Рис. 6. 10-Вершинные *нидо*-МКБ [40—42]

производных никеля $(Et_3P)_2Ni(Me_2C_2B_7H_9)$ [41] и платины $(Ph_3P)_2 \times Pt(CB_8H_{12})$ [42] с аналогичным скелетом атом металла занимает низкокоординационное положение. Координация атома металла в этом низкокоординационном положении в «открытой» грани в некотором смысле (если считать, что атом металла координирован серединами ребер полиэдра) моделирует характерное для обычных комплексов Ni^{II} и Pt^{II} плоско-квадратное окружение.

Второе низкокоординационное положение в «открытой» грани 10-вершинных *нидо*-комплексов никеля и платины занимает атом С, который наряду с экзополлиэдрическим лигандом (Me-группа в случае Ni-комплекса, атом Н в Pt-соединении), обращенным «наружу» полиэдра, имеет и так называемый «аксиальный» атом Н, направленный к центру «открытой» грани. Возникает вопрос, каким образом следует учитывать этот атом С при подсчете числа скелетных электронов. Если рассматривать оба его заместителя как экзополлиэдрические, то данный атом С должен служить донором двух ($4-2=2$) электронов. В этом случае 10-вершинный *нидо*-полиэдр будет содержать 22 скелетных электрона, т. е. на два электрона меньше, чем это необходимо по правилу Уэйда $2n+4$. Такое несоответствие вполне закономерно, поскольку по правилу Уэйда каждый атом использует для связывания в полиэдре по три орбитали (см. выше), в то время как приведенное выше рассмотрение предполагает, что атомы С(9) и С(6) в Ni- и Pt-комплексе соответственно используют для связывания в полиэдре лишь две орбитали. Если же, однако, предположить, что атом $H_{акс}$ не является в полном смысле слова *экзо*-заместителем, а участвует в связывании в полиэдре (например, в слабом взаимодействии с соседними по отношению к атому С атомами В «открытой» грани), то в этом случае оба электрона связи $C-H_{акс}$ могут быть отнесены к скелетным электронам комплекса. Таким образом, общее число скелетных электронов в обсуждаемых производных Ni и Pt составит 24 и будет соответствовать *нидо*-геометрии 10-вершинного комплекса.

«Базовым» полиэдром для 10-вершинных *клозо*-МКБ служит центрированная по граням обоих оснований так называемая двухшапочная квадратная антипризма (рис. 7). Полиэдры такого строения найдены в структурных исследованиях кобальтакарборанов — биметаллического комплекса $Sr_2Co_2C_2B_6H_8$ [43] и коммо-МКБ—аниона $[Co(C_2B_7H_9)_2]^-$ [44]². Характерно, что атомы металла в обоих соединениях занимают вершины в «экваториальных» поясах антипризмы, а низкокоординационные положения в «шапках» заняты по преимуществу атомами С.

Как и в обсуждавшихся выше МКБ с большим числом вершин, 10-вершинные кобальтакарбораны (d^6 -конфигурация атома металла) имеют достаточно симметричное строение. В то же время в платинакарборане $(Et_3P)_2Pt(Me_2C_2B_7H_7)$ [45] (d^8 -конфигурация), который так же, как и его Co-аналоги, удовлетворяет правилу Уэйда, наблюдаются значительные искажения полиэдра. Они выражаются в образовании четырехугольной открытой грани С(7)В(8)Pt(9)В(10), которая возникает в результате разрыва одной из «экваториальных» связей (связи Pt(9) ... С(7) длиной 2,83 Å) двухшапочной квадратной антипризмы.

Обсуждая строение 10-вершинных МКБ, нельзя не упомянуть о структуре очень интересного биметаллического комплекса железа $Sr_2Fe_2C_2B_6H_8$ [46]. Геометрия этой диамагнитной молекулы может лишь очень приближенно быть описана как двухшапочная квадратная антипризма. Для такого описания надо представить себе, что одна «экваториальная» связь С(3)—В(4) в антипризме разорвана, а одна из «шапок» Fe(6) связана непосредственно с атомом металла дальнего от нее «экваториального» пояса (связь Fe(6)—Fe(1) длиной 2,571 Å).

Такие аномалии строения, очевидно, обусловлены недостатком скелетных электронов для построения 10-вершинной *клозо*-системы. В дан-

² Согласно номенклатуре IUPAC, коммо-МКБ называют такие комплексы, в которых полиэдры объединены общим атомом металла.

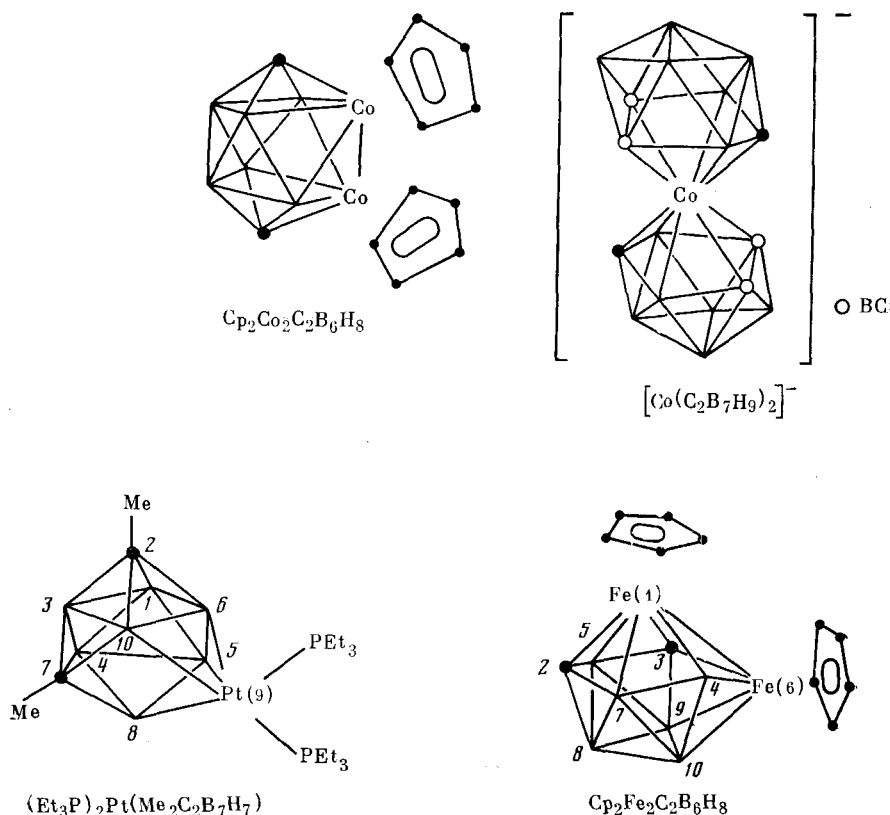


Рис. 7. 10-Вершинные *клозо*-МКБ [43—46]

ном комплексе имеется 20 (вместо 22) электронов, что и определяет своеобразие его структуры. Хотя формально это соединение относится к 10-вершинным *клозо*-МКБ (все грани треугольные), фактически оно не обладает характерной для этих систем геометрией. Более того, его полиэдр может рассматриваться как отвечающая 9-вершинным *клозо*-МКБ (20 электронов) трехшапочная тригональная призма (основания $\text{C}(3)\text{B}(5)\text{B}(9)$ и $\text{B}(4)\text{B}(7)\text{B}(10)$, «шапки» $\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(6)$ и $\text{B}(8)$) с одной дополнительной вершиной $\text{C}(2)$.

Ряд интересных 10-вершинных МКБ и металлоборановых комплексов описан авторами работ [47—50], которые изучали реакции иридиевого комплекса *транс*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ с борановым дианионом *клозо*- $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в метаноле. При образовании двух из исследованных продуктов $(\text{MeCOO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{HfCB}_5\text{H}_7(\text{PPh}_3)$ [47] и $\text{IrC}(\text{OH})\text{B}_8\text{H}_6(\text{OMe}) \times (\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ [48] (рис. 8) в процессе реакции наряду с атомом металла в борановый скелет внедрился атом С из растворителя, в результате чего были получены 10-вершинные иридакарбораны. Первый из этих комплексов имеет 22 скелетных электрона (при подсчете электронов здесь следует учитывать цвиттер-ионный характер молекулы — положительный заряд на атоме Р, связанном с атомом В, отрицательный — на полиэдрическом каркасе) и обладает характерной для 10-вершинных *клозо*-МКБ геометрией достаточно симметричной (атом Ir^{III} имеет d^6 -конфигурацию) двухшапочной квадратной антипризмы.

Второй исследованный комплекс содержит на два скелетных электрона меньше, так как, во-первых, не имеет гидридного лиганда, а во-вторых, его полиэдр не несет отрицательного заряда. Расстояние $\text{Ir}(7) \dots \text{B}(9)$ в этом комплексе довольно велико (2,82 Å), и авторы [48] характеризуют его как *нидо*-МКБ, а грань $\text{Ir}(7)\text{B}(8)\text{B}(9)\text{C}(10)$ считают открытой. Между тем обращает на себя внимание сходство полиэдров этого иридакарборана и обсуждавшегося выше биметаллического комплекса Fe. Такое сходство представляется вполне закономерным, поскольку оба комплекса являются, так сказать, «сверхэлектродефицит-

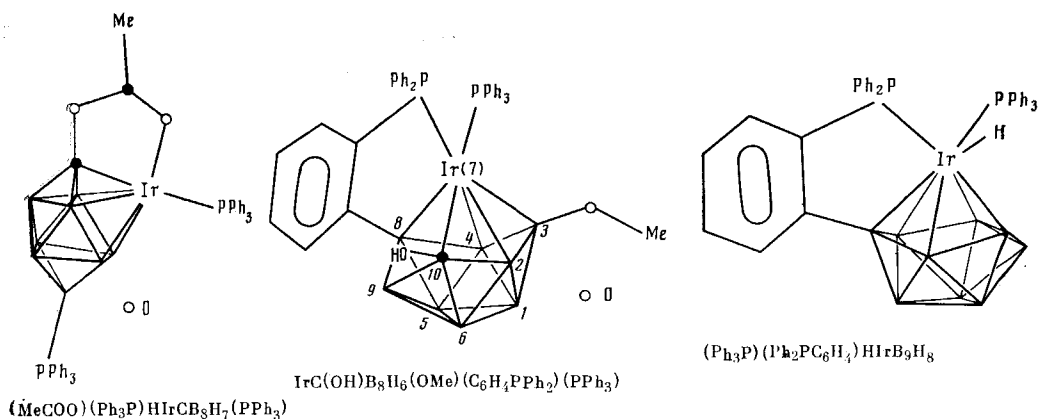


Рис. 8. Борановые и карборановые комплексы иридия [47—49]

ными» (см. выше) 10-вершинными кластерными системами и имеют по 20 скелетных электронов. Так же, как и в производном Fe, в полиэдре Ir-комплекса имеется одна «дополнительная» вершина, которую в данном случае занимает атом бора B(3). Следует также подчеркнуть, что аналогичное строение имеет изоэлектронный рассматриваемым соединениям чисто борановый гидридный комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4) \times \text{NIrB}_9\text{H}_8$, полученный реакцией $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ с $\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ и структурно охарактеризованный в работе [49] (см. рис. 8).

Упомянутые выше реакции образования комплексов иридия обладают интересной особенностью: в этих процессах в ряде случаев одновременно с внедрением атома металла в борановый полиэдр происходит орто-борирование одного из Ph-колец Ph_3P -лиганда. Подобные процессы, как выяснилось, играют немалую роль в химии МКБ и металлоборанов, содержащих трифенилфосфиновые лиганды. Так, помимо упомянутых выше продуктов, при реакции $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ с *клозо*- $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ был выделен и структурно охарактеризован октаэдрический металлоборан $(\text{OC})_3(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{Ir}_2\text{B}_4\text{H}_2$ [50], в котором атомы металла занимают две соседние вершины. Здесь орто-борированию подверглись Ph-кольца двух фосфиновых лигандов при одном из атомов металла. Авторы [49, 50] полагают, что процесс орто-борирования — не просто сопутствующая реакция, выражающаяся в элиминировании атомов H и образовании связей C—B на готовом полиэдрическом каркасе, а важная стадия внедрения атома металла в полиэдр. По их мнению, CH-группа Ph-кольца может служить в процессе реакции источником дополнительной пары электронов, поставляемой в борановый полиэдр и инициирующей его разрушение.

Такая точка зрения может, впрочем, вызвать определенные возражения, в особенности если принять во внимание результаты, полученные при структурном исследовании [51] продукта термической перегруппировки обсуждавшегося выше 10-вершинного *нидо*-платинакарборана $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CB}_8\text{H}_{12})$ (см. рис. 6). При нагревании этого комплекса происходит выделение двух молей H_2 и образуются связи орто-атомов C двух Ph-колец различных Ph_3P -групп с атомами B в положении 8 и 10.

Таким образом, орто-борирование Ph-колец трифенилфосфиновых лигандов не обязательно должно сопровождаться перестройками в полиэдрическом каркасе. Возможно, что специфика реакции связана с вынужденной геометрической близостью связей C—H(Ph-кольцо) и B—H(карборановый лиганд), характеризующихся противоположной поляризацией атома H.

4. 9-Вершинные МКБ

Как правило, 9-вершинные МКБ обладают полиэдром, имеющим форму трехшпичной тригональной призмы. Такой геометрией характеризуется, например, МКБ-анион $[\text{CrCoCB}_7\text{H}_8]^-$, структурно исследован-

ный [52] в виде его цезиевой соли (рис. 9). Здесь атом С занимает низкокоординационное положение в одной из «шапок», а атом Со находится в одной из вершин основания. Различие расстояний Со—В(5), Со—В(6) (в среднем 1,98 Å) и Со—В(1), Со—В(2), Со—В(9) (в среднем 2,16 Å) объясняется меньшими КЧ атомов В(5), В(6) в «шапках» полиэдра.

Два аналогичных по составу 9-вершинных платинакарборана — $(Et_3P)_2Pt(Me_2C_2B_6H_6)$ [53] и $(Me_3P)_2Pt(Me_2C_2B_6H_6)$ [54] — имеют заметно различающееся строение. В первом соединении, в котором атом Pt занимает одну из вершин в основании призмы, как и в обсуждавшихся выше комплексах Pt^{II} , наблюдаются значительные искажения полиэдра: атом Pt образует две короткие связи Pt(2)—В(6) 2,17 Å и Pt(2)—С(3) 2,18 Å (которые вместе с лигандами PEt_3 дополняют его окружение

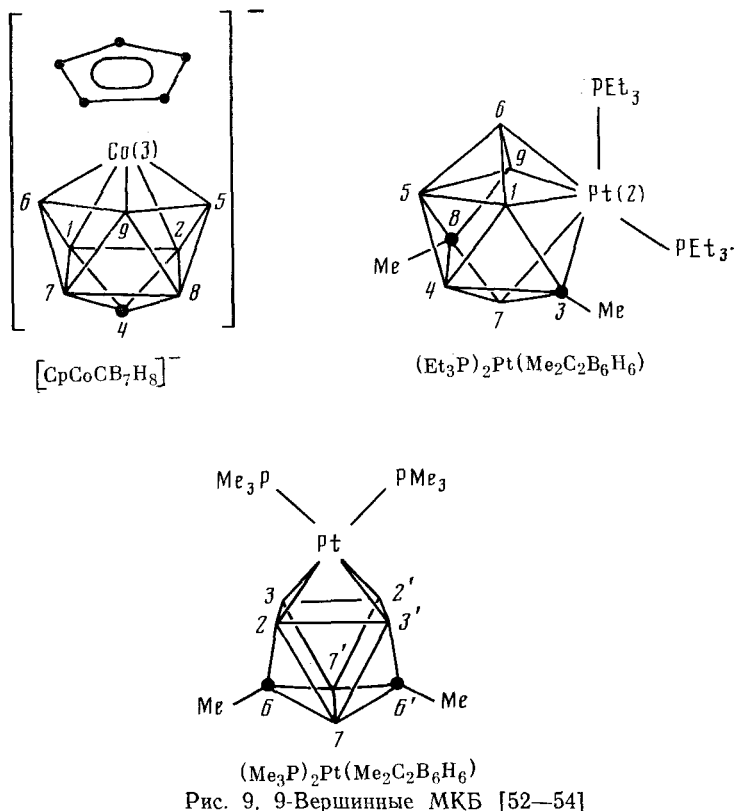


Рис. 9. 9-Вершинные МКБ [52—54]

до квадрата) и три длинные — с атомами В в положениях 1, 7 и 9 со средней длиной 2,48 Å. Расстояние В(7) ... В(9) в основании призмы не отвечает образованию связи, и грань Pt(2)В(7)С(8)В(9) оказывается «открытой».

В то же время полиэдр триметилфосфинового производного Pt оказывается фактически симметричным: четыре связи Pt—В имеют длину 2,19—2,24 Å. Таким образом, этот комплекс нарушает упомянутое выше правило о возникновении значительных искажений полиэдра при введении атома с d^8 -конфигурацией. Единственная аномалия строения заключается в данном случае лишь в расположении атома металла в низкокоординационной вершине полиэдра.

5. 8-Вершинные МКБ

8-Вершинные *клозо*-МКБ в соответствии с общей схемой (см. табл. 2) должны иметь структуру додекаэдра с треугольными гранями. Этот сценарий интересный полиэдр можно рассматривать как комбинацию двух искаженных тетраэдров (иногда его называют «сиамским»). Действительно, чтобы получить такой полиэдр, необходимо один тетраэдр растя-

нуть, а другой сжать вдоль оси симметрии $\bar{4}$ и затем вложить их друг в друга.

В кобальтакарборане $(C_5Me_5)_2Co_3Me_4C_4B_8H_7$ [55] два додекаэдрических фрагмента объединены не только общим атомом металла по ком-типу, но и связью В—В длиной 1,758 Å, экзополлиэдрической по отношению к обоим МКБ-каркасам (рис. 10). Оба кристаллографически независимых додекаэдра имеют практически одинаковую геометрию и достаточно симметричное строение: нарушения симметрии, очевидно, связаны с различными радиусами и КЧ атомов, входящих в полиэдр. Молекула в целом обладает приближенной плоскостью симметрии, перпен-

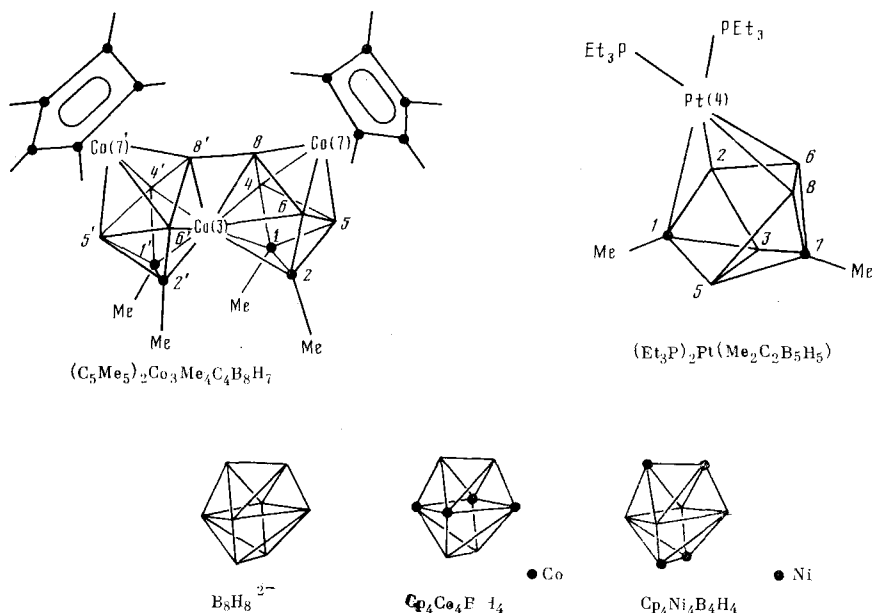


Рис. 10. МКБ и металлобораны с 8-вершинными полиэдрами [55—59]

дикулярной связи В(8)—В(8'). Отсутствие второй возможной зеркальной плоскости связано с небольшим, но существенным поворотом додекаэдрических фрагментов друг относительно друга, в результате чего расстояние С(1) ... С(1') оказывается на $\sim 0,1$ Å короче расстояния С(2) ... С(2'). Этот поворот авторы [55] связывают с влиянием дополнительного атома Н (помимо концевых при атомах В(4), В(5) и В(6)), не выявленного в структурном исследовании и, по-видимому, расположенного вблизи атомов Со(3), В(6), В(8), В(6') и В(8').

Единственный структурно исследованный до настоящего времени 8-вершинный МКБ с изолированным полиэдром $(Et_3P)_2Pt(Me_2C_2B_5H_5)$ [56] является производным Pt^{II} , и его полиэдр, как и следовало ожидать, сильно искажен. Координацию атома Pt можно рассматривать как «плоско-квадратную» (образованную атомами Р и серединами ребер В(2)—В(6) и В(6)—В(8)). В то же время образование связи вдоль любой из двух диагоналей «открытой» грани $Pt(4)C(1)B(5)B(8)$ ($Pt(4) \dots B(5) 3,105$; $C(1) \dots B(8) 2,896$ Å) привело бы к *клозо*-додекаэдрической структуре.

Хотя структурные исследования 8-вершинных МКБ весьма малочисленны, додекаэдрический борановый дианион $B_8H_8^{2-}$ известен достаточно давно [57]. В последние годы были получены и структурно охарактеризованы додекаэдрические металлобораны $Sr_4Co_4B_4H_4$ [58] и $Sr_4Ni_4B_4H_4$ [59] (рис. 10). Эти соединения интересны тем, что обладают симметричным *клозо*-строением, хотя первое из них имеет на два электрона меньше, а второе — на два электрона больше, чем необходимо по правилу Уэйда. Естественно поэтому, что сразу вслед за исследованиями этих структур появилась целая серия теоретических работ, в

которых были предприняты попытки объяснить причины, приводящие к нарушению правила « $2n+2$ » для додекаэдра.

В работе Уэйда и сотр. [60] отмечается, что ВЗМО и НВМО кластерной системы, имеющей структуру додекаэдра, в отличие от граничных орбиталей почти всех остальных *клозо*-полиэдров, являются невырожденными. Поэтому введение двух дополнительных электронов в додекаэдрическую систему или, наоборот, удаление пары электронов, хотя и приводит к некоторому разрыхлению связей в полиэдре, тем не менее не вызывает его значительных искажений. В то же время изменение числа скелетных электронных пар для большинства других *клозо*-систем с вырожденными граничными орбиталями привело бы к возникновению неустойчивого парамагнитного комплекса, претерпевающего искажение вследствие эффекта Яна — Теллера. Это качественное рассмотрение было подтверждено квантовохимическими расчетами додекаэдрических борановых и металлоборановых систем расширенным методом Хюккеля [61]. Расчет не только обосновал устойчивость додекаэдрических систем, не удовлетворяющих правилу Уэйда, но и позволил объяснить, почему атомы металла в «электронно-избыточном» Ni-додекаэдре занимают вершины растянутого, а в «электронно-недостаточном» Co-комплексе располагаются в вершинах сжатого тетраэдра.

6. Малые (7- и 6-вершинные) МКБ

Среди малых МКБ наиболее подробно изучены соединения с 7-вершинным полиэдром, имеющим геометрию пентагональной бипирамиды. Атом металла в таких полиэдрах обычно занимает высококоординационную апикальную позицию, как например в кобальтакарборане $\text{SrCo}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)$ [62] (рис. 11), который может служить примером комплекса с типичным для 7-вершинных МКБ симметричным строением. Атом Co расположен в высококоординационной апикальной позиции и

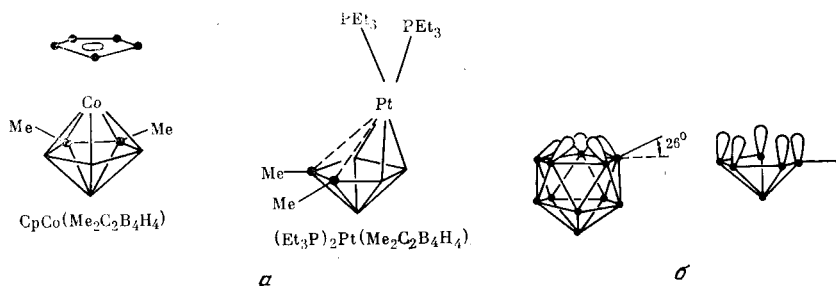


Рис. 11. а — 7-Вершинные МКБ [62, 63]; б — ориентация «лепестков» граничных орбиталей *нидо*-карборановых лигандов [64]

симметрично связан с атомами экваториальной плоскости (Co—C 2,031, Co—B 2,092 Å); атомы С занимают соседние вершины этой плоскости, причем длина связи С—С (1,461 Å) близка к найденным в додекаэдрических фрагментах упоминавшегося выше кобальтакарборана $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_3\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_7$ (в среднем 1,448 Å [55]) и значительно короче, чем в аналогичных икосаэдрических системах. Это различие, очевидно, связано с разницей в КЧ атомов С в додекаэдре и пентагональной бипирамиде (КЧ=4), с одной стороны, и в икосаэдре (КЧ=5), с другой.

Рассмотрев строение симметричного кобальтакарборана (d^8 -конфигурация), обратимся к обсуждению структуры аналогичного производного Pt^{II} (d^8 -конфигурация). Здесь, как и во всех рассмотренных выше производных d^8 -металлов, обнаружены существенные искажения геометрии полиэдра. Эти искажения в 7-вершинных МКБ имеют характер «сдвиговых» нарушений, аналогичных наблюдаемым для икосаэдрических МКБ. Так, в комплексе $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)$ [63] атом Pt находится значительно ближе к атомам В (среднее расстояние Pt—В равно 2,21 Å), чем к атомам С (среднее расстояние Pt—С 2,855 Å); угол перегиба «открытой» грани по линии В...В, способствующего удалению ато-

мов С от атома металла, составляет $21,4^\circ$ (в соответствующем 12-вершинном комплексе $(Et_3P)_2PtC_2B_9H_{11}$ [28] среднее расстояние Pt ... С равно 2,572 Å, угол перегиба «открытой» грани составляет $9,1^\circ$).

Сравнение этих геометрических параметров показывает, что хотя «сдвиговые» искажения в 7- и 12-вершинных полиэдрах имеют однотипный характер, но в случае малых МКБ они выражены более отчетливо. Такое различие непосредственно связано с неодинаковым направлением экзополлиэдрической связи в икосаэдре и в пентагональной бипирамиде. Действительно, в икосаэдре экзополлиэдрическая связь выходит из плоскости пентагональной грани в сторону центрирующей ее вершины (угол между направлением этой связи и плоскостью грани равен 26°), а в пентагональной бипирамиде экзополлиэдрическая связь находится в экваториальной плоскости. Расчеты расширенным методом Хьюкеля [64] показывают, что такое различие приводит к неодинаковой ориентации «лепестков» граничных орбиталей карборанового лиганда: в икосаэдрическом фрагменте длинные оси «лепестков» образуют значительно меньший угол с плоскостью «открытой» грани, чем в пентагонально-бипирамидальном (см. рис. 11). Если учесть, что «сдвиговые» искажения в координации дикарболлидного лиганда обусловлены преимущественной локализацией граничных орбиталей на атомах В, то станет понятно, что иная ориентация «лепестков» орбитали в пентагональной бипирамиде требует для эффективного перекрытия более существенного сдвига атома металла в сторону атомов В. Такая ориентация орбиталей объясняет и более слабое связывание атома металла в 7-вершинных полиэдрах по сравнению с 12-вершинными, что приводит к неодинаковым барьерам вращения PtP_2 -фрагмента относительно карборанового лиганда. Так, в спектре ЯМР ^{31}P дикарболлидного комплекса Pt уже при комнатной температуре наблюдаются два синглета, тогда как в спектре пентагонально-бипирамидального комплекса расщепление сигнала обнаруживается лишь при понижении температуры [63].

Целый ряд структурных исследований 7-вершинных МКБ посвящен изучению своеобразных химических свойств производных гидридного коммо-МКБ $(Me_2C_2B_4H_4)_2FeH_2$ (рис. 12). В работе [65] при исследовании структуры этого исходного комплекса не удалось локализовать гидридные атомы H. По-видимому, эти атомы неупорядочены и попеременно центрируют четыре грани FeB_2 двух пентагонально-бипирамидальных полиэдров. Присутствие атомов H обуславливает заметный взаимный

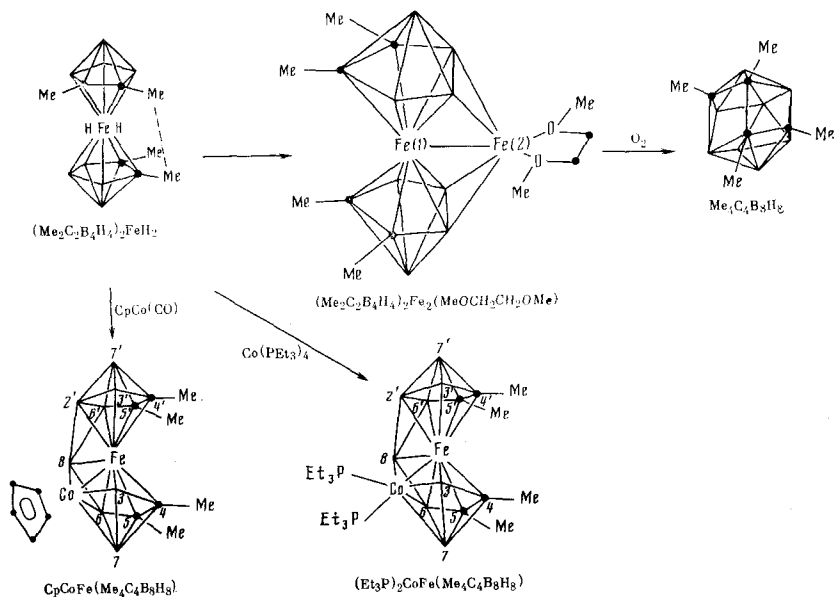


Рис. 12. Строение $(Me_2C_2B_4H_4)_2FeH_2$ и продуктов его превращений [65, 67, 68, 71, 72]

наклон пентагональных граней (двугранный угол $7,8^\circ$), приводящий к возникновению энергетически невыгодного короткого внутримолекулярного контакта $\text{Me} \dots \text{Me}$ 3,53 Å.

Каждый из полиэдров комплекса $(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)_2\text{FeH}_2$ содержит $2n+2$ скелетных электрона и удовлетворяет правилу Уэйда. В этом легко убедиться, если учесть, что «нейтральный» карборановый лиганд $\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4$ служит донором четырех электронов, а гидридные атомы H для простоты можно считать связанными только с атомом металла (в этом случае атом Fe вносит в полиэдр два электрона).

Для альтернативного описания связывания в обсуждаемом комплексе, как и в случае других МКБ-систем с сочлененными полиэдрами, можно привлечь топологическую модель сверхароматического кластера, предложенную в работе [66]. В этой модели подсчитывают суммарное число скелетных электронов и число вершин в обоих сочлененных полиэдрах, причем атомы, принадлежащие обоим каркасам, учитывают лишь при определении числа электронов и не включают в общее число вершин. В рассматриваемом коммо-комплексе каждая ВН-группа служит, как обычно, донором двух электронов, СМе-группы вносят в полиэдр по три электрона; в то же время наличие атома Fe в этой системе приводит по существу к уменьшению числа скелетных электронов (вклад атома Fe составляет $8+2-12=-2$). Таким образом, общее число электронов в комплексе $(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)_2\text{FeH}_2$ составляет 26, что соответствует 12 «внешним» (без учета атома Fe) вершинам полиэдра.

Специфика химического поведения комплекса $(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)_2\text{FeH}_2$ связана с его способностью легко терять гидридные атомы H и присоединять металлосодержащие группировки. При этом образуются соединения, в молекулах которых два карборановых лиганда объединены не только общим центральным атомом металла, но и еще одним, дополнительным атомом, занимающим положение «шапки» по отношению к одной из треугольных граней каждого из полиэдров. Такие соединения можно назвать «расклинными» (wedged) коммо-МКБ.

Так, при взаимодействии исходного гидридного Fe-комплекса с $\text{SrCo}(\text{CO})_2$ и с $\text{Co}(\text{PEt}_3)_4$ образуются смешанные биметаллические МКБ состава $\text{SrCoFe}(\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8)$ [67] и $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoFe}(\text{Me}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8)$ [68], исследованные рентгеноструктурным методом. При рассмотрении электронного строения этих соединений удобно пользоваться топологической моделью сочлененных полиэдрических систем [66]. В циклопентадиенилкобальтовом комплексе, включающем, помимо SrCo -группы, четыре СМе-группы, восемь ВН-групп и атом Fe, имеется 26 электронов, соответствующих 12 «внешним» (не считая атома Fe и «дополнительной» ВН-группы) вершинам сочлененного полиэдра. В фосфиновом комплексе вследствие замены Sr -лиганда на две группы Et_3P число скелетных электронов должно быть на один меньше. Это различие в электронном строении сказывается в данном случае и на геометрических характеристиках: почти все связи с участием атома Co и расположенного в «дополнительной» вершине атома B в фосфиновом комплексе длиннее (в среднем на 0,08–0,10 Å) соответствующих расстояний в циклопентадиенильном производном.

Такое объяснение различия длин связей в описываемых комплексах представляется несколько более корректным, чем сделанное в работе [68] замечание о различии полиэдрических радиусов атомов Co^{II} (в Et_3P -комплексе) и Co^{III} (в Sr -производном). Естественно, что «дефицит» электронной плотности ($-1e$) в подобных кластерных системах не локализуется лишь на атоме металла, а в большей или меньшей степени рассредоточен по всему полиэдру. Именно вследствие такой делокализации в полиэдре фосфинового комплекса удлиняются не только связи с участием атома Co, но и некоторые другие (например, ребра, связывающие дополнительную ВН-группу с атомами Fe и B).

Интересная особенность Fe- и Co-комплексов — несимметричное расположение «дополнительной» ВН-группы по отношению к координационным плоскостям карборанового и МКБ лигандов, что выражается

в сильно увеличенных (на $\sim 0,3$ Å) расстояниях $B(8) - B(2')$ и $B(8) - B(6')$ по сравнению со связью $B(8) - B(6)$. Это дало основание авторам работы [69] высказать предположение о том, что «дополнительная» ВН-группа связана только с полиэдром, содержащим атом Со, а относительно короткие расстояния до атомов В другого полиэдрического фрагмента обусловлены лишь геометрическими требованиями — отталкиванием Ме-групп на «противоположной» стороне полиэдра. В этом случае «расклиненные» комплексы можно представить как обыкновенные коммо-МКБ, в которых 7- и 8-вершинные полиэдры объединены общим атомом Fe.

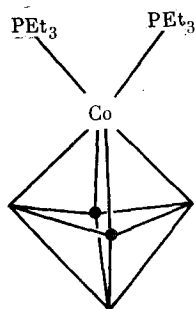
Эта точка зрения, однако, была опровергнута в работе [70], где проведен квантовохимический расчет «расклиненных» металлоборанов и МКБ расширенным методом Хюккеля. Расчет показал, что для модельного боранового аниона $[Fe(BH)(B_6H_6)_2]^{4-}$ минимуму энергии отвечает симметричное расположение «дополнительного» атома В относительно координирующих граней *нидо*-борановых лигандов, причем перекрывание граничных орбиталей каждого из лигандов с орбиталями «дополнительной» ВН-группы в равной мере важно для связывания в полиэдре. Методами теории возмущений показано, что введение группы СоСр вместо одной из ВН-групп боранового лиганда приводит к изменению характера граничных орбиталей этого лиганда, которое создает более благоприятные условия для их перекрывания с орбиталями «дополнительной» ВН-группы. Однако такое замещение не может привести к полному разрыву связей этой группы со вторым, чисто борановым фрагментом.

Исследована также структура МКБ «расклиненного» типа, который представляет собой промежуточный продукт процесса «окислительного сшивания» лигандов в исходном гидридном комплексе $(Me_4C_2B_4H_4)_2FeH_2$ (см. рис. 12). Этот процесс, легко протекающий в присутствии окислителей и приводящий к образованию тетрауглеродного карборана $Me_4C_4B_8H_8$, подробно исследован в работах [71, 72]. При изучении смесей комплексов $(R_2C_2B_4H_4)_2FeH_2$ с различными алкильными радикалами R установлено, что при «сшивании» карборановых групп не происходит межмолекулярного обмена лигандами. В присутствии кислорода или других окислителей процесс «сшивания» в тетрагидрофурановых или диметоксиэтановых растворах гидридных комплексов идет практически мгновенно. Однако в инертной атмосфере эти растворы могут сохраняться в течение непродолжительного времени (несколько часов) и лишь постепенно меняют окраску от темно-красной до фиолетовой. Введение в такой раствор даже следовых количеств окислителей вызывает мгновенное образование тетрауглеродного карборана состава $R_4C_4B_8H_8$.

Выделенные из фиолетового раствора кристаллы промежуточного продукта процесса «сшивания» оказались, однако, достаточно устойчивыми на воздухе и были исследованы рентгеноструктурным методом [72]. Выяснилось, что в молекуле биметаллического комплекса $(Me_2C_2B_4H_4)_2Fe_2(MeOCH_2CH_2OMe)$ (рис. 12) в «дополнительной» вершине «расклиненного» коммо-МКБ находится один из атомов Fe. В отличие от рассмотренных выше соединений, «дополнительная» вершина в этом комплексе (атом Fe(2)) расположена симметрично относительно двух одинаковых карборановых лигандов. Хотя расстояние $Fe(1) - Fe(2)$ в этой структуре 2,414 Å заметно меньше длины аналогичных связей в других МКБ-полиэдрах (см. например, стр. 891), авторы [72], базируясь на результатах магнитных измерений и спектрах ЭПР этого парамагнитного комплекса, делают вывод об отсутствии прямого взаимодействия Fe—Fe. Такой вывод, если учесть очень малое расстояние Fe—Fe, представляется нам весьма спорным. Таким образом, электронное строение этого необычного комплекса, не удовлетворяющего ни одному из использованных выше правил подсчета скелетных электронов, пока еще не вполне ясно.

Заканчивая обсуждение 7-вершинных МКБ, упомянем о биметаллических монополиэдрических пентагонально-бипирамидальных комплек-

сах. Такие соединения, как например кобальтакарборан $\text{Cr}_2\text{Co}_2\text{MeC}_2 \times \text{V}_3\text{H}_4$ [73], можно рассматривать, с одной стороны, как обычные *клозо*-МКБ-системы, удовлетворяющие правилу « $2n+2$ ». С другой стороны, поскольку в этих молекулах имеется плоская карборановая грань, координирующая одновременно два атома металла, их можно формально трактовать как «трехпалубные» сэндвичи, составленные из катионов Co^{3+} и анионов C_5H_5^- и $\text{C}_2\text{V}_3\text{H}_5^{4-}$. Хотя такая трактовка оказалась весьма



$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoC}_2\text{B}_3\text{H}_5$

Рис. 13. Структура $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoC}_2\text{B}_3\text{H}_5$ [77]

полезной и в немалой степени стимулировала очень интересные исследования в области синтеза [74, 75] и теоретического исследования [76] «многопалубных» систем, для описания природы связывания в подобных МКБ кластерная модель делокализованных взаимодействий безусловно имеет большее значение. Об этом свидетельствует, в частности, и стабильность подобных комплексов, отличающая их от нестабильных «многопалубных» чисто циклопентадиенильных производных.

Результаты первого структурного исследования 6-вершинного октаэдрического МКБ-комплекса $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{CoC}_2\text{B}_3\text{H}_5$ были опубликованы лишь в 1980 г. [77]. Этот комплекс (рис. 13) относится к числу упоминавшихся выше парамагнитных *клозо*-МКБ, содержащих на один скелетный электрон меньше, чем необходимо согласно правилу « $2n+2$ ». Как отмечалось выше, пока еще не вполне ясно, каким образом эта аномалия электронного строения сказывается на геометрии полиэдра. Можно лишь отметить, что в данной структуре наблюдаются ощутимые различия расстояний $\text{Co}-\text{C}$ 2,112 Å и $\text{Co}-\text{B}$ 1,955 Å, а также значительные нарушения планарности экваториального пояса октаэдра (угол перегиба по линии $\text{B} \dots \text{B}$ составляет 19°).

* * *

В кратком обзоре, естественно, нет возможности остановиться на целом ряде других аспектов структурной химии МКБ. Мы оставили в стороне многие структуры *клозо*- и *нидо*-МКБ, вовсе не касались комплексов с арахно-структурой, не обсуждали обширный и интенсивно исследуемый класс тетрауглеродных МКБ. Все эти вопросы безусловно заслуживают дополнительного рассмотрения. Здесь же мы сосредоточили внимание главным образом на соединениях, содержащих *клозо*-полиэдры с числом вершин от 6 до 12.

Заканчивая обсуждение этих соединений, следует еще раз подчеркнуть, что все многообразие их структур может быть классифицировано и осмыслено на основании правил подсчета скелетных электронов, широко применяемых в химии кластеров. Этим правилам довольно строго подчиняется общая геометрия молекул МКБ.

В то же время малые, а иногда и не очень малые, искажения геометрии полиэдров в сильной степени зависят от природы металла и прежде всего от его электронной конфигурации. Так, по мере заполнения *d*-подуровней атомов металла в ряду переходных, а затем и постпереходных элементов, в МКБ-системах возникают и все более усиливаются искажения геометрии, выражающиеся в понижении симметрии и разрыхлении полиэдра. Проведенный в работе [78] анализ структурных данных по циклопентадиенильным производным постпереходных элементов показывает, что эта тенденция — усиление искажений координации по мере заполнения *d*-подуровней атома металла — имеет весьма общий характер: она проявляется в комплексах переходных и постпереходных элементов как с плоскими ароматическими, так и с полиэдрическими «суперароматическими» лигандами.

По этому поводу следует сделать еще одно замечание. Во всех упоминавшихся выше МКБ-комплексах двухвалентной платины искажения

полиэдра приводят к такому расположению наиболее прочных связей атома металла, которое имитирует плоско-квадратную координацию, характерную для обычных классических комплексов Pt^{II} . Рассматривая этот вопрос в более широком плане, можно подчеркнуть, что симметричные МКБ-клато-полиэдры наблюдаются лишь для металлов с такой электронной конфигурацией, при которой в обычных комплексах характерно октаэдрическое окружение (Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{III} , Pt^{IV} и т. д.). Введение в карборановый полиэдр металлов, характеризующихся менее симметричной координацией (тетрагонально-искаженной октаэдрической (Cu^{II}), плоско-квадратной (Pt^{II} , Pd^{II}), линейной (Hg^{II})) приводит, как правило, к значительному разрыхлению и (или) понижению симметрии полиэдра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grimes R. N. In: *Organometallic Reactions and Syntheses*, v. 6, New York: Plenum press, 1977, p. 63.
2. Hawthorne M. F., Young D. C., Wegner P. A. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1818.
3. Wade K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, v. 18, p. 1.
4. Rudolph R., Pretzer W. R. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1974.
5. King R. B., Rouvray D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7834.
6. Chini P., Longoni G., Albano V. G. Adv. Organomet. Chem., 1976, v. 14, p. 285.
7. Evans D. G., Mingos D. M. P. Organometallics, 1983, v. 2, p. 435.
8. Todd L. J. Adv. Organomet. Chem., 1970, v. 8, p. 87.
9. Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1207.
10. Hawthorne M. F., Callahan K. P., Wiersema R. J. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1795.
11. Hawthorne M. F., Callahan K. P. Adv. Organomet. Chem., 1976, v. 14, p. 145.
12. Grimes R. N. Coordin. Chem. Rev., 1979, v. 28, p. 47.
13. Леонова Е. В. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 283.
14. Кириллова Н. И., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1981, т. 15, с. 130.
15. Grimes R. N. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 43.
16. Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3988.
17. Zalkin A., Hopkins T. E., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1911.
18. Zalkin A., Hopkins T. E., Templeton D. H. Ibid., 1966, v. 5, p. 1189.
19. Garcia M. P., Green M., Stone F. G. A., Sommerville R. G., Welch A. J. Chem. Commun., 1981, p. 871.
20. Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H. Acta Crystallogr., 1977, v. B33, p. 3604.
21. Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 619.
22. Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H. Acta Crystallogr., 1978, v. B34, p. 2373.
23. Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 303.
24. Чернышев Е. А., Князева Л. К., Белякова Э. В., Кусин А. В., Гусев А. И., Кириллова Н. И., Алексеев Н. В. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1433.
25. Mingos D. M. P., Forsyth M. I., Welch A. J. Chem. Commun., 1977, p. 605.
26. Mingos D. M. P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 602.
27. Carrol W. E., Green M., Stone F. G. A., Welch A. J. Ibid., 1975, p. 2263.
28. Welch A. J. Ibid., 1975, p. 1473.
29. Hardy G. E., Callahan K. P., Strouse C. E., Hawthorne M. F. Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 264.
30. Delaney M. S., Knobler C. B., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 1341.
31. Delaney M. S., Teller R. G., Hawthorne M. F. Chem. Commun., 1981, p. 235.
32. Hewes J. D., Knobler C. B., Hawthorne M. F. Ibid., 1981, p. 206.
33. Churchill M. R., DeBoer B. G. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1411.
34. Lo F. Y., Strouse C. E., Callahan K. P., Knobler C. B., Hawthorne M. F. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 428.
35. Калинин В. Н. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2188.
36. Захаркин Л. И., Канахина Л. Н., Яновский А. И., Антонович В. А., Стручков Ю. Т. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 1692.
37. Callahan K. P., Sims A. L., Knobler C. B., Lo F. Y., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 1658.
38. Кукина Г. А., Порай-Кошиц М. А., Сергиенко В. С., Штрауф О., Баше К., Захарова И. А., Штибр Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1686.
39. Barker G. K., Green M., Spencer J. L., Stone F. G. A., Taylor B. F., Welch A. J. Chem. Commun., 1975, p. 804.
40. Callahan K. P., Lo F. Y., Strouse C. E., Sims A. L., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2842.
41. Green M., Howard J., Spencer J. L., Stone F. G. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, v. 2274.

42. Кукина Г. А., Захарова И. А., Порай-Кошиц М. А., Штибр Б., Сергиенко В. С., Баше К., Доланский И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1228.
43. Hoel E. L., Strouse C. E., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1388.
44. Saint Clair D., Zalkin A., Templeton D. H. Ibid., 1972, v. 11, p. 377.
45. Welch A. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2270.
46. Callahan K. P., Evans W. J., Lo F. Y., Strouse C. E., Hawthorne M. F. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 296.
47. Crook J. E., Greenwood N. N., Kennedy J. D., McDonald W. S. Chem. Commun., 1983, p. 83.
48. Grook J. E., Greenwood N. N., Kennedy J. D., McDonald W. S. Ibid., 1981, p. 933.
49. Bould J., Greenwood N. N., Kennedy J. D., McDonald W. S. Ibid., 1982, p. 465.
50. Crook J. E., Greenwood N. N., Kennedy J. D., McDonald W. S. Ibid., 1982, p. 383.
51. Кукина Г. А., Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А., Баше К., Захарова И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2838.
52. Callahan K. P., Strouse C. E., Sims A. L., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1393.
53. Welch A. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 962.
54. Welch A. J. Ibid., 1976, p. 225.
55. Finster D. C., Sinn E., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1399.
56. Barker G. K., Garcia M. P., Green M. Chem. Commun., 1982, p. 46.
57. Guggenberger L. J. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 2771.
58. Pipal J. R., Grimes R. N. Ibid., 1979, v. 18, p. 257.
59. Bowser J. R., Bonny A., Pipal J. R., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6229.
60. O'Neill M. E., Wade K. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 461.
61. Cox D. N., Mingos D. M. P., Hoffmann R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, p. 1788.
62. Weiss R., Bryan R. F. Acta Crystallogr., 1977, v. B33, p. 589.
63. Barker G. K., Green M., Stone F. G. A., Welch A. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1186.
64. Calhorda M. J., Mingos D. M. P., Welch A. J. J. Organomet. Chem., 1982, v. 228, p. 309.
65. Pipal J. R., Grimes R. N. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 263.
66. Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т. Успехи химии, 1985, т. 54, с. 556.
67. Maxwell W. M., Sinn E., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3490.
68. Barker G. K., Garcia M. P., Green M., Stone F. G. A., Welch A. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 1679.
69. King R. B., Nishimura E. K., Veer K. S. R. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2478.
70. Calhorda M. J., Mingos D. M. P. J. Organometal. Chem., 1982, v. 229, p. 229.
71. Maynard R. B., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5983.
72. Grimes R. N., Maynard R. B., Sinn E., Brewer G. A., Long G. J. Ibid., 1982, v. 104, p. 5987.
73. Beer D. C., Miller V. R., Sneddon L. G., Grimes R. N., Matthew M., Palenik G. J. Ibid., 1973, v. 95, p. 3046.
74. Dubler E., Textor M., Oswald H.-R., Salzer A. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 125.
75. Siebert W., Böhle C., Krüger C., Tsay Y.-H. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 527.
76. Lauher J. W., Elian M., Sommerville R. H., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3219.
77. Barker G. K., Green M., Garcia M. P., Stone F. G. A., Bassett J.-M., Welch A. J. Chem. Commun., 1980, p. 1266.
78. Баукова Т. В., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т. J. Organomet. Chem., 1981, v. 220, p. 121.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва