

УДК 546:271:546.72:547.489:547.514.721

ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОБОРАНЫ, МЕТАЛЛОКАРБОРАНЫ И МЕТАЛЛОГЕТЕРОБОРАНЫ С ФРАГМЕНТОМ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ В ПОЛИЭДРЕ

Захаркин Л. И., Кобак В. В., Жигарёва Г. Г.

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу и свойствам полиэдрических боранов, карборанов и гетероборанов с фрагментом $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ в полиэдре.

Библиография — 74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	974
II. Номенклатура, структура и типы связывания в полиэдрических борсодержащих системах с фрагментом CrFe в полиэдре	974
III. Общие методы синтеза железокарборанов	975
IV. Соединения, имеющие строение (6—11)-вершинных полиэдров	976
V. Соединения, имеющие строение 12-вершинных полиэдров	986
VI. Важнейший 12-вершинный <i>клозо</i> -железокарборан — η^5 -циклопентадиенил- η^3 -(3)-1,2-дикарболлилжелезо	987
VII. Соединения, имеющие строение 12- и 14-вершинных полиэдров	994

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших открытий в химии за последнее двадцатилетие явилось получение металлокарборанов — нового класса соединений, имеющих полиэдрическое строение. Интенсивное развитие этого направления химии привело к получению огромного количества соединений, отличающихся геометрией, количеством вершин и различными сочетаниями атомов бора, углерода, гетероатома (обычно непереходного элемента II—VI групп) и переходного металла. В настоящее время можно говорить об образовании новой области химии — химии полиэдрических металлокарборанов и металлоборанов. Количество новых металлокарборановых структур велико и стремительно возрастает с каждым годом, поэтому обзоры, появившиеся в литературе в последнее время или устарели, или отражают отдельные работы некоторых групп авторов [1—4], или посвящены рассмотрению узких специальных вопросов химии металлокарборанов [5—9]. В предлагаемом обзоре рассматриваются строение, методы синтеза и некоторые превращения полиэдрических боранов, карборанов и гетероборанов с CrFe -группой¹ в полиэдре. Эти соединения являются связующим звеном между ферроценом с одной стороны и *коммо*-железокарборанами с другой. Структурная и электронная аналогия железокарборанов с производными ферроцена наряду со специфическими особенностями самих этих соединений делает их весьма привлекательными объектами для изучения как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

В настоящем обзоре рассматривается литература с 1965 по 1983 гг.

II. НОМЕНКЛАТУРА, СТРУКТУРА И ТИПЫ СВЯЗЫВАНИЯ В ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ БОРСОДЕРЖАЮЩИХ СИСТЕМАХ С ФРАГМЕНТОМ CrFe В ПОЛИЭДРЕ

Описываемые соединения не всегда удобно называть в соответствии с требованиями ИЮПАК [10]. Поэтому будет использована также применяемая в литературе тривиальная номенклатура. В ряде случаев на-

¹ Здесь и далее $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}=\text{CrFe}$.

звания будут опускаться, уступая место графическому изображению молекул и их брутто-формул.

Строение железокарборанов, железоборанов и железогетероборанов с фрагментом CrFe хорошо описывается соответствующими полиэдрами и определяется как числом атомов, входящих в полиэдрический скелет, так и типом этих атомов. Типы связывания в полиэдрических борсодержащих системах обсуждены в работах [8, 11—14]. Качественное описание связи в металлокарборановом полиэдре можно коротко сформулировать в виде следующих пунктов:

1. Все электроны в молекуле металлокарборана делокализованы вдоль поверхности полиэдра.

2. Каждый атом полиэдра предоставляет для полиэдрического связывания три атомных орбитали (АО). Для атомов В, С и других элементов I периода остается одна АО для связи с другим лигандом (например, атомом Н, С и т. п.). Атомы переходных металлов после связывания в полиэдр имеют шесть свободных АО, которые используются для связи с другими лигандами (C_5H_5 , CO , PR_3 и т. д.) или заполняются электронами, не участвующими в связывании и локализованными на атоме металла.

3. Число связывающих молекулярных орбиталей (МО) в замкнутых полиэдрах (*клозо*-структура) с числом вершин n ($n \geq 5$) составляет $(n+1)$. Следовательно, число скелетных электронов равняется $(2n+2)$. Число заполненных МО составляет $(n+1)$.

4. Если число скелетных электронов в полиэдре больше, чем $(2n+2)$, то он приобретает разомкнутую структуру. При числе электронов $(2n+4)$ — *нидо*-структура (не хватает до *клозо*-структуры одной вершины). При числе электронов $(2n+6)$ — *арахно*-структура (не хватает до *клозо*-структуры двух вершин). При числе электронов $(2n+8)$ — *гипо*-структура (не хватает до *клозо*-структуры трех вершин).

5. *Клозо*-, *нидо*-, *арахно*- и *гипо*-металлокарбораны можно рассматривать как электронные аналоги соответствующих карборанов, боранов, а также карборановых и борановых анионов.

Железокарбораны и железобораны с CrFe -фрагментом в полиэдре *клозо*- и *нидо*-структуры широко известны. *Арахно*- и *гипо*-металлокарбораны получены сравнительно недавно [6] и известны на малом числе примеров. Теория качественного рассмотрения связывания в полиэдрических борметаллосодержащих системах получила название теории счета скелетных электронных пар (ТССЭП). Она известна также в литературе как правило Вейда. По мере дальнейшего развития химии металлокарборанов были получены соединения такой структуры, строение которых было невозможно предсказать на основании ТССЭП [15—17]. Кроме того, *клозо*-железокарбораны с одной или несколькими субъединицами CrFe в полиэдрическом скелете при электронной конфигурации d^5 Fe-атома не имеют отрицательного заряда. Таким образом, общее количество скелетных электронов меньше их числа, необходимого для *клозо*-структуры, на столько, сколько субъединиц CrFe входит в полиэдр. Дальнейшее развитие теории связывания в данных системах получила в обзоре [18].

III. ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЖЕЛЕЗОКАРБОРАНОВ

В литературе описано пять основных методов синтеза железокарборанов, которые аналогичны общим методам синтеза металлокарборанов:

1. Прямое присоединение металлосодержащей группы к свободному борсодержащему лиганду, при котором лиганд не претерпевает структурных изменений.

2. Прямое присоединение металлосодержащей группы к свободному борсодержащему лиганду, при котором лиганд претерпевает сильные структурные изменения.

3. Перегруппировка или частичная деструкция металлокарборана с образованием нового комплекса.

4. Введение атома бора в металлокомплекс с углеводородными лигандами.

5. Введение атома углерода в металлоборановый комплекс.

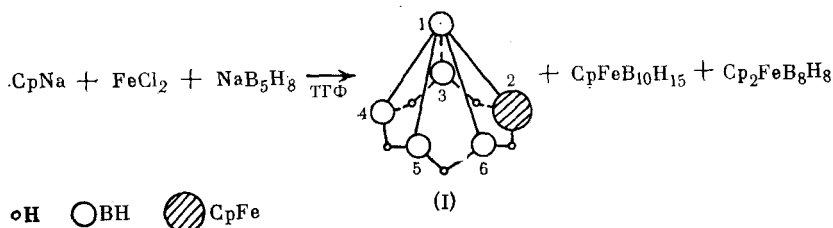
Первый способ синтеза широко распространен. На его основе получено большое количество железокарборанов с плоскими гетероциклическими лигандами, например, борол, диборолен, тиадиборолен, боразин и т. д. Кроме того, по этому методу получены железокарбораны с анионными лигандами карборанового ряда $\text{—C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ и др. Второй способ синтеза также достаточно известен. Одним из примеров служит получение железокарборанов методом полиэдрического расширения. Третий способ синтеза иллюстрируется различными термическими перегруппировками полиэдрического скелета, а также реакцией полиэдрического сокращения железокарборанового ядра. Четвертый и пятый способы известны пока на ограниченном числе примеров, однако эти способы безусловно перспективны и следует ожидать их развития в ближайшем будущем.

IV. СОЕДИНЕНИЯ, ИМЕЮЩИЕ СТРОЕНИЕ (6—11)-ВЕРШИННЫХ ПОЛИЭДРОВ

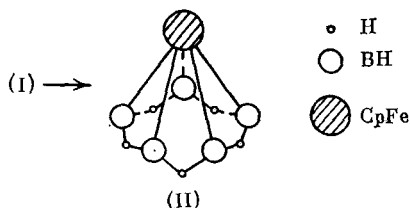
При систематическом описании различных полиэдрических боржелезосодержащих комплексов они будут рассматриваться по мере увеличения числа вершин в полиэдре.

1. 6-вершинные полиэдры

Соединения данного типа известны на ограниченном числе примеров, причем все полученные железокарбораны и железобораны имеют *нидо*-структуру. При взаимодействии CrNa с FeCl_2 и NaB_5H_8 в ТГФ при 25° получен с низким выходом железоборан $\text{CrFeB}_5\text{H}_{10}$ (I) наряду с другими продуктами [19, 20]:



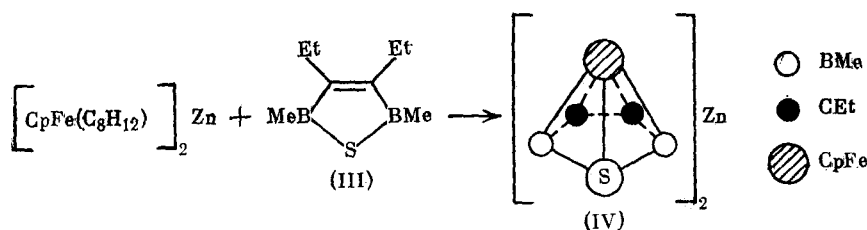
Строение $\text{Cr}_2\text{FeB}_8\text{H}_8$ не установлено, а структура $\text{CrFeB}_5\text{H}_{10}$ будет обсуждена ниже. Комплексу (I) на основании спектров ЯМР ^1H и ^{11}B приписано пентагонально-пирамидальное строение. При нагревании в дейтеротолуоле комплекс (I) перегруппировывается в изомерный ферраборан (II), являющийся структурным аналогом ферроцена:



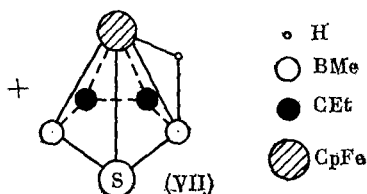
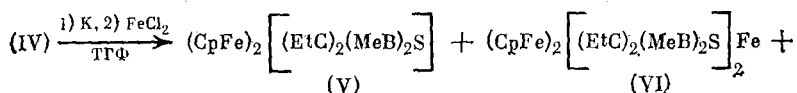
Как и комплекс (I), ферраборан (II) является неустойчивым на воздухе парамагнитным веществом.

При кипячении в гексане цинковой соли η^5 -циклопентадиенил- η^4 -циклооктадиен-1,5-илжелеза с избытком 2,5-диметил-3,4-диэтилтиадиборолена (III) получается цинковая соль тиадибороленильного комплекса

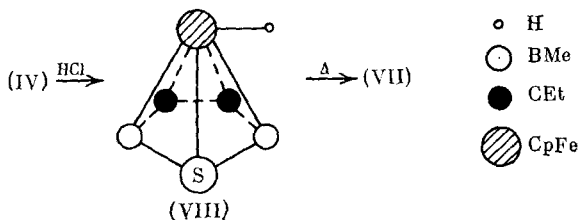
железа (IV) [21]:



Комплекс (IV) имеет 16 скелетных электронов, обуславливающих его *нидо*-структуру пентагональной пирамиды². При взаимодействии комплекса (IV) с калием происходит замена катиона цинка на калий. Дальнейшая реакция с FeCl_2 в ТГФ приводит к образованию смеси железокарборанов:

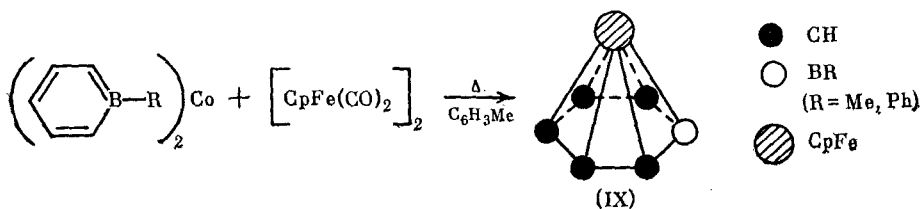


Строение комплексов (V) и (VI) будет рассмотрено ниже. Получающийся в незначительном количестве комплекс (VII) изоструктурен исходному комплексу (IV). Гидридный водород занимает мостиковое положение между атомами бора и железа, что показано спектроскопией ЯМР ^{11}B . При обработке цинковой соли (IV) сухим HCl образуется комплекс (VIII), содержащий атом водорода, связанный с Fe-атомом σ -связью. При нагревании комплекса (VIII) гидридный водород при Fe-атоме переходит в мостиковое положение, давая комплекс (VII):



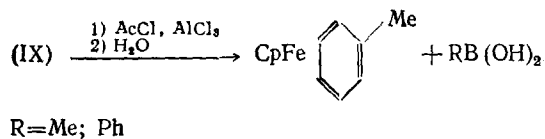
2. 7- и 8-вершинные полиэдры

Гексагонально-пирамидальные производные η^5 -циклопентадиенил- η^6 -бораренилжелеза (IX) получены при нагревании в мезитиле *бис*(η^6 -бораренил)кобальта с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [22]:

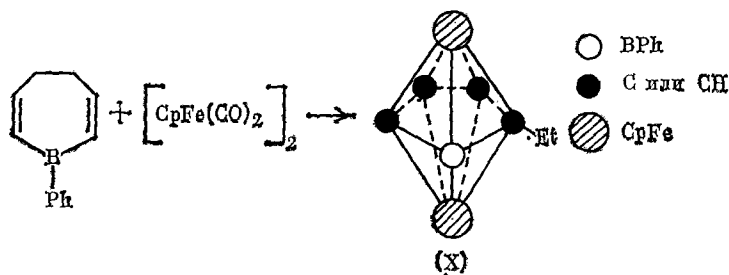


² Здесь и далее подсчет числа скелетных электронов и взаимосвязь его со структурой рассмотренных комплексов проводится на основании ТССЭП.

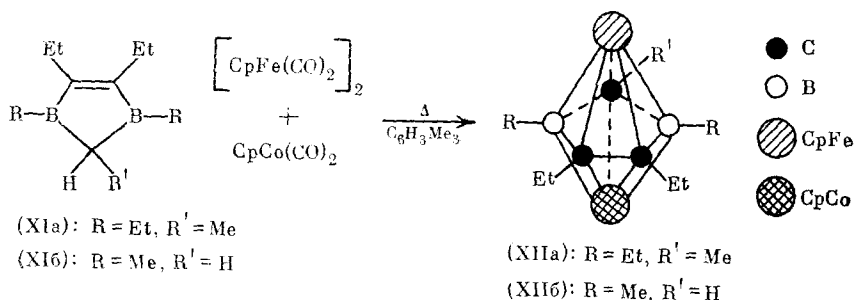
Комплексы (IX) представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества. Их молекулы содержат 18 скелетных электронов и имеют *нидо*-структуру. Окисление комплексов (IX) при действии Ce^{4+} приводит к удалению атома бора из полиэдрического скелета и образованию метил- или фенилферрициний-катиона с высоким выходом. Ацилирование комплекса (IX) хлористым ацетилем в условиях реакции Фриделя — Крафта приводит к замене фрагмента BR в борареновом лиганде на фрагмент CMe :



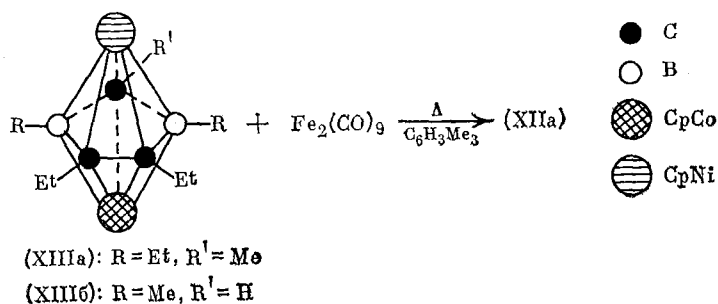
Рассматриваемая группа комплексов интересна также тем, что она содержит большое количество так называемых «многопалубных сэндвичей». Нагревание 1-фенил-4,5-дигидроборепина с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ приводит к изомеризации борсодержащего лиганда и образованию диамагнитного комплекса (X), являющегося трехпалубным сэндвичем [4]:



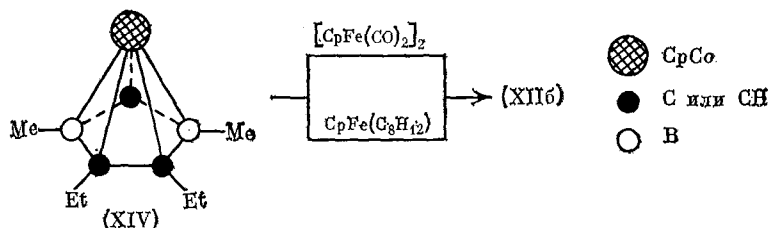
Комплекс (X) содержит 16 скелетных электронов и имеет *клозо*-структуру, которая доказана рентгенографически (расстояние Fe—Fe составляет 3,27 Å). При нагревании алкилзамещенного диборолена (XIa) с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ при 180—200° С в инертной атмосфере образуется с небольшим выходом смешанный диамагнитный комплекс (XIIa), содержащий атомы Fe и Co в d^6 -конфигурации [23]:



Комплекс (XIIa) стабилен на воздухе и способен возгораться в вакууме при 120°. Его *клозо*-структура обусловлена наличием 16 скелетных электронов. Описано также получение комплекса (XIIa) при нагревании в мезитиле кобальтоникелокарборана (XIIIa) с нонакарбонилем железа. Комплекс (XIIa) образуется при этом с умеренным выходом (~10%) наряду с другими металлокарборанами [24]:

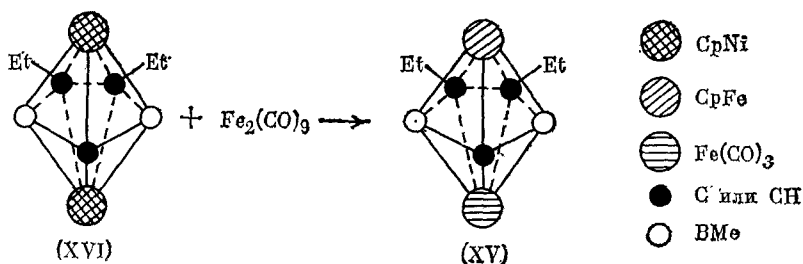


Комплекс (XIIb) получен с умеренным выходом при реакции кобальтокарборана (XIV) с железоорганическими соединениями:



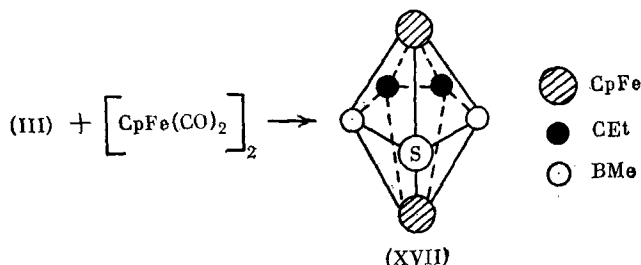
Комплекс (XIIb) с незначительным выходом наряду с другими металлокарборанами образуется при восстановлении кобальтокарборана (XIV) калием в ТГФ с последующей реакцией с $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$. Наконец, с высоким выходом комплекс (XIIb) получен при восстановлении кобальтоникелокарборана (XIIIb) калием в ТГФ и последующей обработкой FeCl_2 . Авторы работы [24] считают, что комплексы (XIIa, б) содержат 30 валентных электронов (по 6л-электронов Cp -колец, 6d-электронов Fe -атома, 8d-электронов Co -атома и 4л-электрона C_3B_2 -лиганда). Комплекс (XIIb) имеет *κ*-структуру, что доказано рентгенографически (расстояние $\text{Fe}-\text{Co}$ 3,104 Å, $\text{Fe}-\text{C}_3\text{B}_2$ 1,624 Å, $\text{Co}-\text{C}_3\text{B}_2$ 1,58 Å). При действии калия в ТГФ комплекс (XIIb) переходит в парамагнитный анион (31 валентный электрон), а при окислении AgBF_4 в эфире — в парамагнитный катион (29 валентных электронов). Согласно данным спектров ЭПР наибольшая спиновая плотность в анионе сосредоточена на атоме кобальта. На основании спектров Мессбауэра авторы работы [24] считают, что строение комплекса (XIIb) и его катиона связано той же зависимостью, что строение ферроцена и феррициний-катиона. Измерены величины эффективного магнитного момента катиона комплекса (XIIb) ($\mu_{\text{эфф}} = 2,10 \mu_{\text{Б}}$), его зависимость от температуры и значения потенциалов обратимых переходов анион \rightleftharpoons нейтральный комплекс \rightleftharpoons катион. В работе [24] приведены данные квантовохимического расчета комплексов (XIIa, б), выполненного по расширенному методу Хьюккеля, определены энергия всех 17 высших занятых МО, а также их тип, вклады АО металлов. Из данных расчета следует, что фрагмент CpFe связан с кольцом C_3B_2 прочнее, чем фрагмент CpCo . Данные спектров ЭПР, Мессбауэра и электрохимические данные соответствуют основным выводам из квантовомеханического расчета.

Биядерный железокарборан (XV), содержащий в полиэдрическом скелете как CpFe -, так и $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -фрагменты, получен при взаимодействии биядерного никелокарборана (XVI) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [24]:

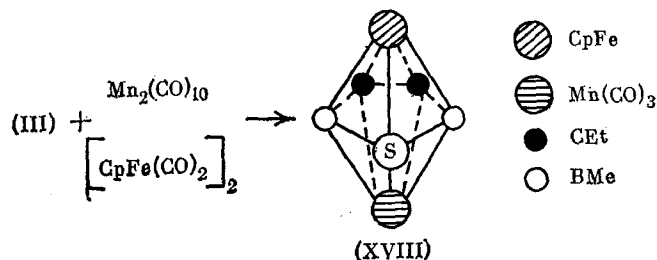


Комплекс (XV) получается в смеси с другими металлокарборанами, причем наибольший выход его получен при проведении реакции в кипящем мезитиле.

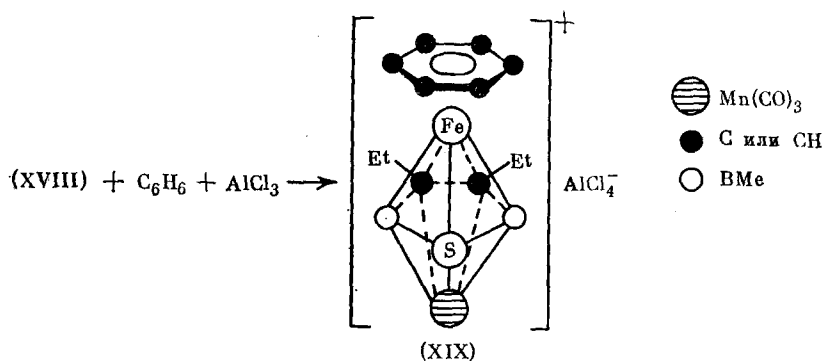
Получение 7-вершинных полиэдрических железокарборанов, содержащих S-атом в полиэдре возможно при взаимодействии тиадиборолена (III) с органическими производными переходных металлов — Fe, Co, Mn. При реакции с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ в кипящем мезитиле образуется трехпалубный сэндвич с двумя атомами железа — комплекс (XVII) [25]:



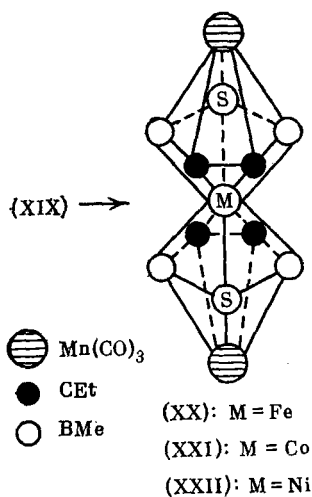
Строение комплекса (XVII), который является устойчивым на воздухе диамагнитным кристаллическим веществом, разлагающимся при действии неорганических кислот, доказано рентгенографически. Кольца C_5H_5 и $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ плоские и находятся в трансoidной конформации, а расстояние Fe—Fe составляет 3,236 Å. Взаимодействие тиадиборолена (IV) с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в кипящем мезитиле приводит к образованию диамагнитного комплекса (XVIII) с атомами Fe и Mn в полиэдрическом скелете [26]:



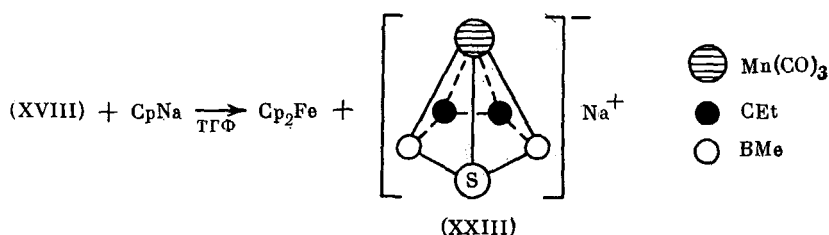
Комплекс (XVIII) устойчив на воздухе. Его *клозо*-структура определяется наличием 16 скелетных электронов. Нагревание комплекса (XVIII) в бензоле в присутствии AlCl_3 приводит к легкой замене Cp-лиганда на бензол:



Образующийся при этом катионный комплекс (XIX) крайне чувствителен к гидролизу. Нагревание (XIX) в вакууме приводит с низким выходом к смешанному комплексу (XX), содержащему 3 атома металла:

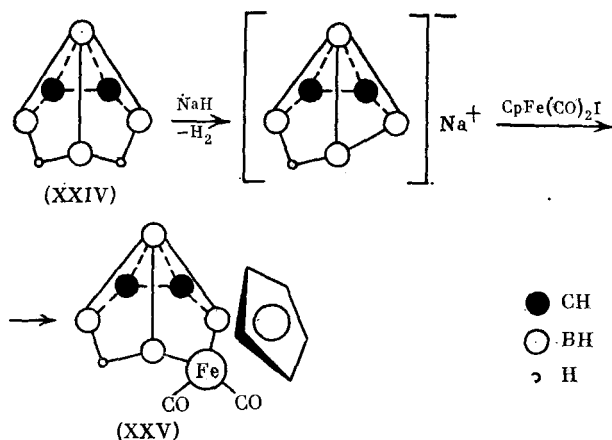


Другой, более общий способ получения комплекса (XX) и его структурных аналогов заключается в действии на комплекс (XVIII) CpNa в ТГФ [27]. При этом происходит удаление фрагмента CpFe и образование анионного комплекса (XXIII):

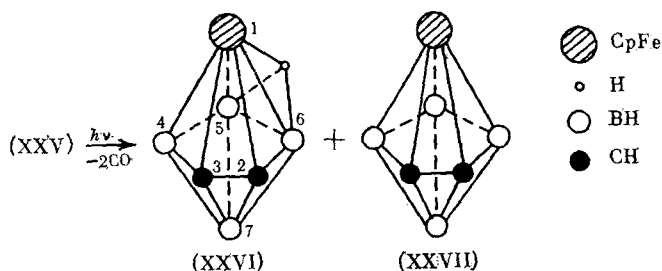


Комплекс (XXIII) без выделения вводился в реакцию с хлоридом переходного металла типа MCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), образуя трехъядерные комплексы (XX—XXII).

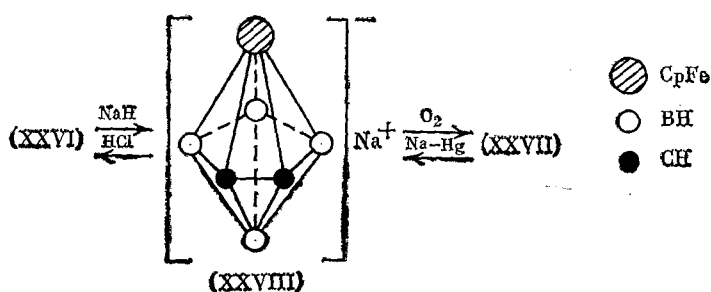
Другое направление синтеза семивершинных полиэдрических клозо-железокарборанов заключается во введении CpFe -фрагмента в полиэдрический скелет *нидо*-карборана. При обработке *нидо*-карборана (XXIV) NaNH в ТГФ, а затем $\text{CpFe(CO)}_2\text{I}$ выделен с хорошим выходом чувствительный к воздуху *нидо*-карборан (XXV), содержащий Fe -атом в мостиковом положении [28, 29]:



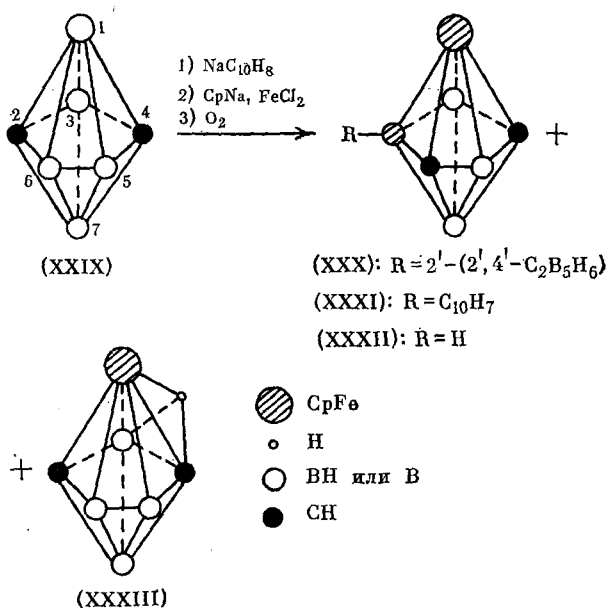
При УФ-облучении комплекса (XXV) с почти количественным выходом образуется смесь железокарборанов (XXVI) и (XXVII):



Комплекс (XXVI) диамагнитен (d^6 -конфигурация Fe-атома) и содержит 16 скелетных электронов, обуславливающих его *клозо*-структуру, а комплекс (XXVII)—парамагнитен ($\mu_{\text{эфф}} = 2,1 \mu_B$, d^5 -конфигурация Fe-атома) и содержит 15 скелетных электронов, т. е. является электронодефицитным. Обратимое взаимопревращение железокарборанов (XXVI) и (XXVII) осуществляется через анионный комплекс (XXVIII) по схеме:

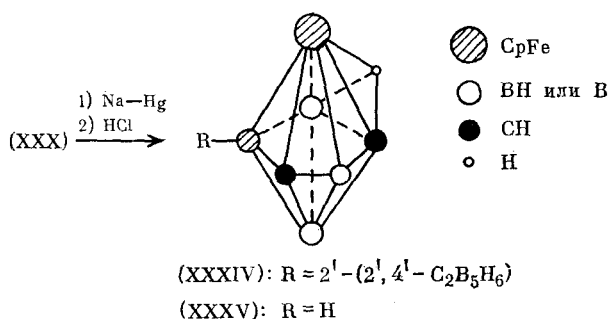


При реакции *клозо*-карборана 2,4- $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ (XXIX) с натрийнафталином, а затем с CrNa и FeCl_2 наблюдалась замена атома бора в положении 1 на фрагмент CpFe и образование смеси железокарборанов (XXX)—(XXXIII) с низким выходом по схеме [29]:

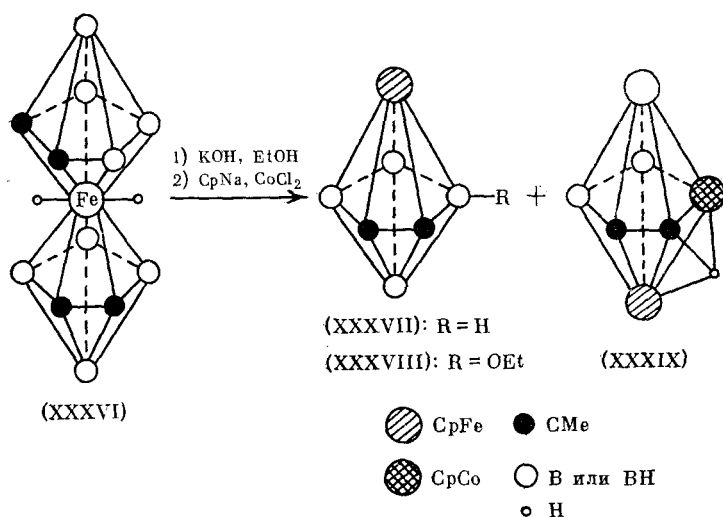


Комплексы (XXX)—(XXXII) парамагнитны, а комплекс (XXXIII) диамагнитен. Аналогично железокарборану (XXVII) комплекс (XXX) под действием амальгамы натрия восстанавливается до диамагнитного производного, при протонировании которого образуются диамагнитные ком-

плексы (XXXIV) и (XXXV) с суммарным количественным выходом:

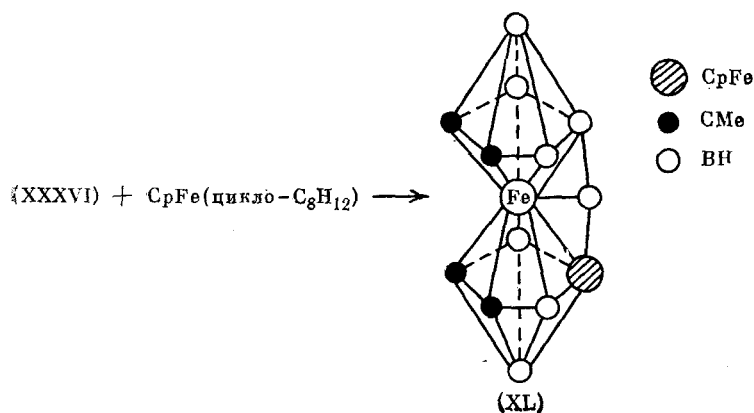


Еще один метод получения семивершинных *клозо*-железокарборанов заключается в перестройке *коммо*-железокарборана (XXXVI) при щелочной деградации и последующем взаимодействии с $CpNa$ и $CoCl_2$ [30]. При этом наблюдалось образование сложной смеси продуктов, главными из которых являются железокарбораны (XXXVII) и (XXXVIII):



Железокарбораны (XXXVII) и (XXXVIII) парамагнитны, а железокарборан (XXXIX) — диамагнитен. Его строение установлено рентгеноструктурным анализом, из которого следует, что металлокарборан (XXXIX) имеет *клозо*-структуру. Расстояние $Fe-Co$ составляет 2,56 Å [31].

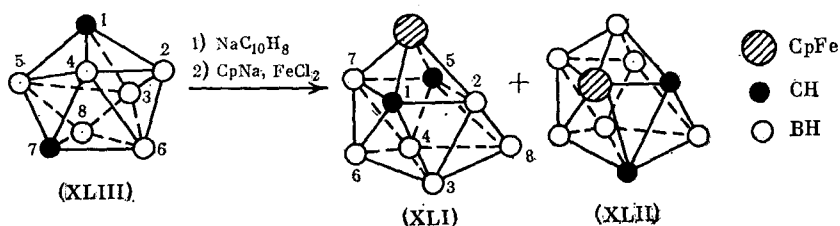
Известен пока лишь единственный пример восьмивершинного *клозо*-железокарборана с фрагментом $CpFe$ в полиэдрическом скелете. Он был получен из *коммо*-железокарборана (XXXVI) и η^5 -циклопентадиенил- η^4 -циклооктадиен-1,5-илжелеза [32]:



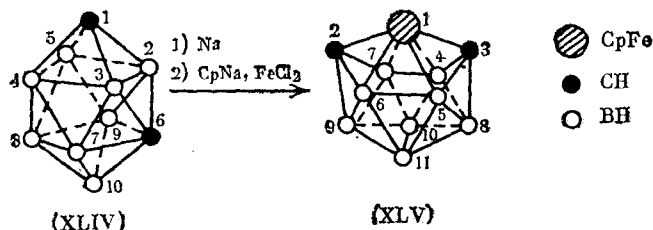
Комплекс (XI) состоит как бы из двух полиэдров, соединенных между собой — верхнего, 7-вершинного, и нижнего, 8-вершинного. Верхнему полиэдру недостает, согласно ТССЭП, одного скелетного электрона, а нижнему — двух. Такой дефицит скелетных электронов приводит к сильному искажению геометрии железокарборановой молекулы, выражающемуся в «обобществлении» фрагмента ВН как верхним, так и нижним кластерами. Если каким-либо путем в скелет комплекса (XI) ввести два электрона, то, по мнению авторов работы [32], он примет нормальную геометрию. Верхний полиэдр при этом так и останется пентагональной бипирамидой, в то время как нижний превратится в додекаэдр. Металлокарбораны, в полиэдрическом скелете которых недостает двух и более электронов, авторы работы [32] предлагают называть гиперэлектронодефицитными.

3. Комплексы, имеющие строение (9—11)-вершинных полиэдров

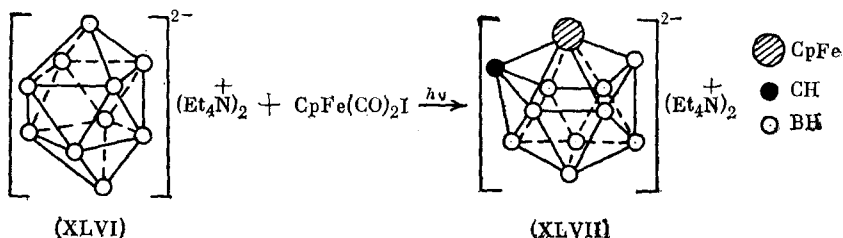
Два изомерных 9-вершинных парамагнитных железокарборана (XLI) и (XLII), имеющих *клозо*-структуру и представляющих собой трехшапочную тригональную призму, были получены при полиэдрическом расширении *клозо*-карборана 1,7- $C_2B_6H_8$ (XLIII) [33]:



Полиэдрическое расширение *клозо*-карборана 1,6- $C_2B_8H_{10}$ (XLIV) привело с хорошим выходом к 11-вершинному парамагнитному *клозо*-железокарборану (XLV) [33]:

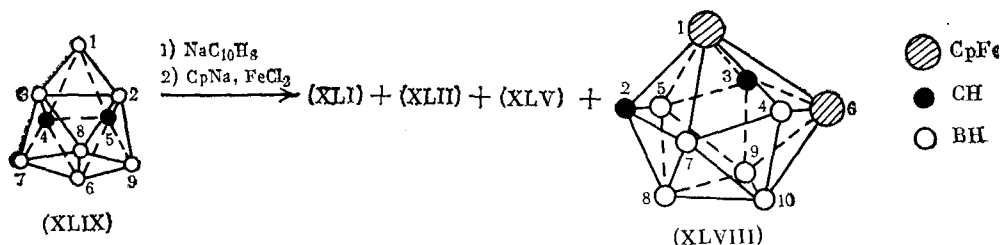


Железокарбораны (XLI), (XLII) и (XLV) легко восстанавливаются до диамагнитных Fe(II)-форм при действии амальгамы натрия. В работе [34] измерены значения $\mu_{\text{эфф}}$ для парамагнитных комплексов (XLI), (XLII), (XLV). При анализе их ЭПР- и ЯМР-спектров ^{13}C и ^{11}B было показано, что неспаренный электрон локализован не только на Fe-атоме, но и на координирующих атом металла — В- и С-атомах. При фотохимической реакции $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ (XLVI) с $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ протекает полиэдрическое расширение боранового скелета с образованием парамагнитного комплекса (XLVII), изоструктурного комплексу (XLV) [35]:



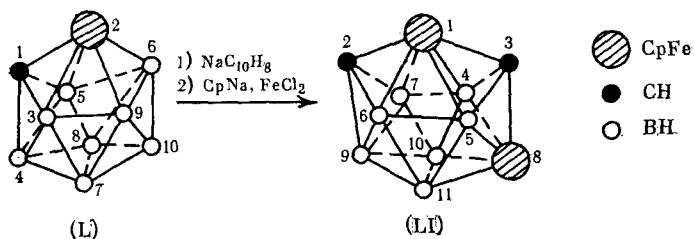
Комплекс (XLVII) был получен также при кипячении раствора $K_2^+B_{10}H_{10}^{2-}$ и $CpFe(CO)_2I$ в 1,2-диметоксиэтаноле.

Структурные искажения полиэдрического скелета в электронодефицитных биядерных железокарборанах иллюстрируется на примере комплекса (XLVIII), который получался наряду с железокарборанами (XLI), (XLII) и (XLV) при полиэдрическом расширении *клозо*-карборана $4,5-C_2B_7H_9$ (XLIX) [36]:



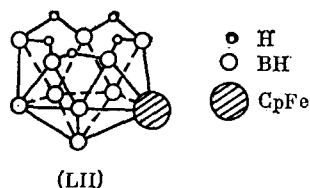
Железокарборан (XLVIII) является парамагнитным веществом ($\mu_{эфф} = 3,05 \mu_B$), однако в течение недели при 20° он переходит в диамагнитную изомерную форму, что объясняется протекающей во времени переориентацией спинов неспаренных электронов с параллельной на антипараллельную [36]. Строение комплекса (XLVIII) установлено рентгеноструктурным анализом, из которого следует, что он является искаженной двухшпальной архимедовой антипризмой. В ней имеется одна «лишняя» связь между Fe-атомом, находящимся в вершине, и Fe-атомом, находящимся в ближайшем тетрагональном поясе. Расстояние Fe—Fe составляет 2,57 Å. Искажение геометрии этого комплекса обсуждается также в работе [37].

При полиэдрическом расширении *клозо*-кобальтокарборана (L) образуется 11-вершинный *клозо*-феррокобальтокарборан (LI) [38]:



Комплекс (LI) является парамагнитным веществом ($\mu_{эфф} = 1,85 \mu_B$), строение и *клозо*-структура которого доказана рентгеноструктурным анализом [39].

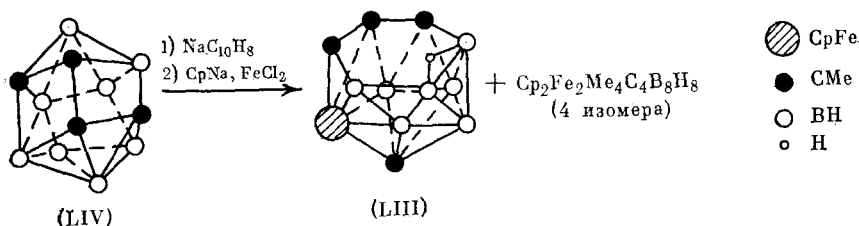
Имеющий строение 11-вершинного *нидо*-полиэдра железокарборан (LII), полученный из $B_5H_8-Na^+$, $FeCl_2$ и $CpNa$ в смеси с другими железокарборанами, представляет собой икосаэдр с одной удаленной вершиной [20]:



Комплекс (LII) диамагнитен. Он содержит 26 скелетных электронов и, в согласии с ТССЭП, имеет *нидо*-строение.

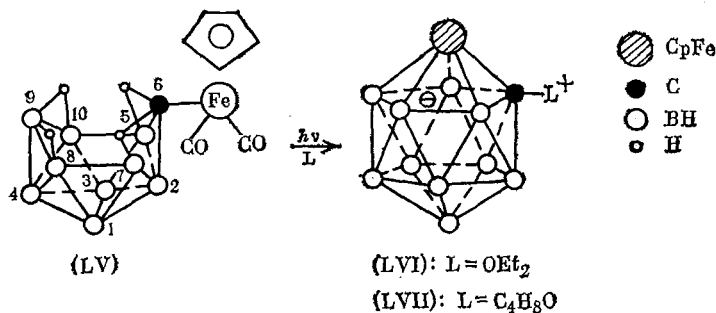
V. СОЕДИНЕНИЯ, ИМЕЮЩИЕ СТРОЕНИЕ 12-ВЕРШИННЫХ ПОЛИЭДРОВ

12-Вершинные *клозо*-полиэдры имеют структуру икосаэдра, а *нидо*-полиэдры — «разомкнутого» икосаэдра с гексагональной открытой гранью. *нидо*-Железокарборан (LIII), имеющий 12 вершин, получен наряду с другими продуктами при полиэдрическом расширении тетрауглеродного *нидо*-карборана $C_4Me_4B_8H_8$ (LIV) [40]:



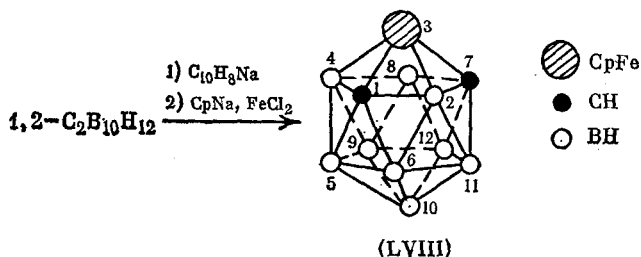
Строение комплекса (LIII) установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Расстояния от Fe-атома до координирующих его C- и B-атомов лежат в пределах 2,051—2,168 Å. Комплекс (LIII) диамагнитен. Он содержит 28 скелетных электронов, определяющих согласно ТССЭП его *нидо*-структуру. Строение остальных продуктов этой реакции будет обсуждено ниже.

При УФ-облучении σ -комплекса $B_{10}H_{13}$ — $\sigma\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (LV) в растворе эфира или ТГФ происходит «закрытие» полиэдрического скелета и образование с низким выходом моноуглеродных железокарборанов (LVI) и (LVII) [41]:

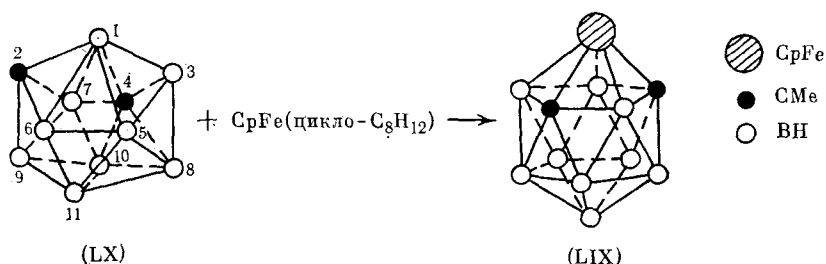


Комплексы (LVI) и (LVII) содержат по 25 скелетных электронов, т. е. на один меньше, чем это требует ТССЭП для икосаэдрической *клозо*-структуры. Оба комплекса изоэлектронны феррициний-катиону. *Клозо*-структура комплекса (LVI) подтверждена рентгеноструктурным анализом.

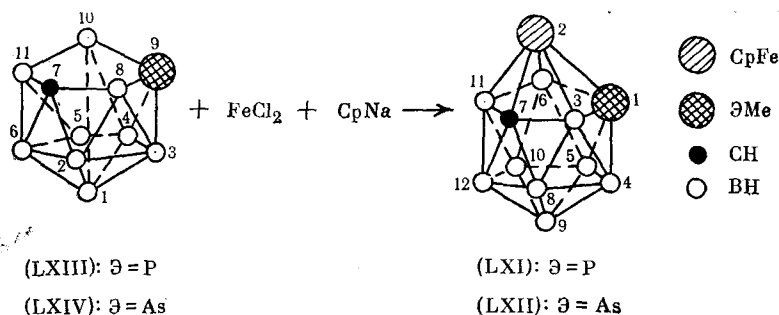
Парамагнитный железокарборан (LVIII), содержащий C-атомы в *мета*-положении относительно друг друга, получен с низким выходом наряду с другими продуктами при полиэдрическом расширении *о*-карборана [42]:



Позже был найден другой способ синтеза 1,7-диметилзамещенного железокарборана (LIX) — аналога комплекса (LVIII), основанный на полиэдрическом расширении *клозо*-карборана 2,3-Me₂-2,3-C₂B₉H₉ (LX) при реакции с η⁵-циклопентадиенил-η⁴-циклооктадиен-1,5-илжелезом [43]:

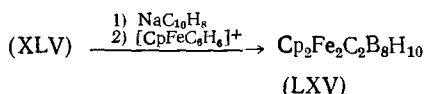


Из анализа спектров ЭПР и ЯМР ¹¹B установлена делокализация спиновой плотности неспаренного электрона на атомах С(1), С(7), В(2), В(4), В(8) и измерены значения μ_{эфф} для комплекса (LVIII) [44]. Икосаэдрические железофосфакарборан (LXI) [35] и железоарсакарборан (LXII) [45] получены при взаимодействии соответственно *нидо*-фосфакарборана (LXIII) в ТГФ или *нидо*-арсакарборана (LXIV) в Et₃N с FeCl₂ и CpNa:



Оба комплекса (LXI) и (LXII) диамагнитны и содержат по 26 скелетных электронов, обуславливающих их *клозо*-структуру.

При полиэдрическом расширении 11-вершинного *клозо*-железокарборана (XLV) образуется 12-вершинный парамагнитный комплекс (LXV), содержащий два CpFe-фрагмента [46]:

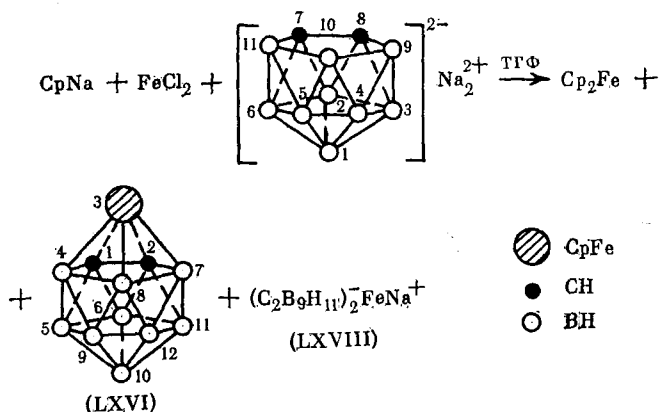


Строение комплекса (LXV) не установлено. При стоянии в течение нескольких дней он разлагается с образованием исходного комплекса (XLV).

VI. ВАЖНЕЙШИЙ 12-ВЕРШИННЫЙ *клозо*-ЖЕЛЕЗОКАРБОРАН — η⁵-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-η⁵-(3)-1,2-ДИКАРБОЛЛИЛЖЕЛЕЗО

1. Получение и физические свойства

Наиболее подробно изученным железокарбораном среди икосаэдрических комплексов является η⁵-циклопентадиенил-η⁵-(3)-1,2-дикарболлилжелезо (LXVI), которое впервые было получено с умеренным выходом при взаимодействии CpNa, FeCl₂ и 7,8-C₂B₉H₁₁Na₂ (LXVII) в ТГФ [47, 48]:

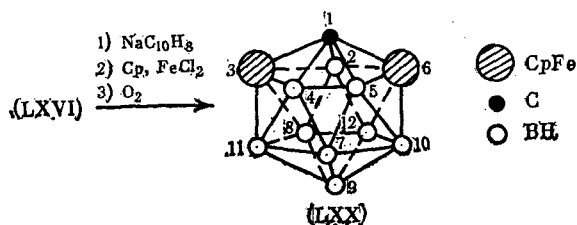


Наряду с (LXVI) при этом образуются ферроцен и *коммо*-железоскарборан (LXIII). Предложен более удобный метод получения (LXVI), основанный на реакции *о*-карборана, циклопентадиена и FeCl_2 с метанольной щелочью и последующей обработкой реакционной смеси H_2O_2 [49]. (LXVI) является парамагнитным веществом пурпурного цвета и представляет собой электронный аналог феррициний-катиона, т. е. имеет d^5 -конфигурацию Fe-атома. Установлена структура (LXVI) [50]. Комплекс (LXVI) является правильным икосаэдром, в котором Fe-атом равноудален от координирующих его С- и В-атомов на $\sim 2,07$ Å. Комплекс (LXVI) имеет 25 скелетных электронов, т. е. на один меньше, чем это необходимо для 12-вершинного *клозо*-полиэдра — икосаэдра.

При действии на (LXVI) амальгамы натрия в ацетонитриле образуется диамагнитный моноанион $[3\text{-Cp-3,1,2-FeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ (LXIX), изоэлектронный ферроцену (d^6 -конфигурация Fe-атома) [47, 48]. Комплекс (LXIX) содержит 26 скелетных электронов, что полностью удовлетворяет требованиям ТССЭП для икосаэдрических *клозо*-структур. Исследование кинетики окисления Fe(III)-формы (LXVI) до Fe(II)-формы (LXIX) показало, что механизм окисления аналогичен механизму окисления ферроцена в феррициний-катион [51]. В ЭПР-спектрах комплекса (LXVI) наблюдалось наличие неспаренного электрона [52]. Анализ спектров ЭПР и ЯМР ^{11}B показал локализацию спиновой плотности в комплексе (LXVI) на В- и С-атомах, координирующих Fe-атом [34]. Экспериментально найденное значение $\mu_{\text{эфф}}$ для комплекса (LXVI) [34, 53] оказалось близким к расчетному [54]. Исследование спектров Мессбауэра этого соединения показало, что значение параметров квадратного расщепления в нем близки к соответствующим значениям *бис*-циклопентадиенильных комплексов, хотя и несколько превышают последние [55, 56]. Причина этого заключается в большей плотности *s*-электронов на Fe-атоме, чем в ферроцен-феррициниевых производных. Это свидетельствует о более эффективном удалении от Fe-атома *d*-электронов в (LXVI) из-за их участия в π -связывании с лигандами. Квантовохимический расчет Fe(II)-формы (LXIX) по методу МО с самосогласованием по зарядам на атомах и по атомным конфигурациям показал, что взаимодействие Fe- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ включает в себя в основном σ -орбитали лиганда, в то время как взаимодействие Fe- C_5H_5 — π -орбитами Cp-кольца [57]. Расчет полных зарядов на атомах дает максимальную величину отрицательного заряда на атоме В(8), расположенном симметрично в открытой грани C_2B_3 дикарболлильного лиганда, а наибольший положительный заряд локализован на атоме В(10), максимально удаленном от Fe-атома. Кроме того, показано, что, как в ферроцене, ВЗМО комплекса (LXIX) имеет в значительной мере d_{z^2} -характер.

2. Химические свойства η^5 -циклопентадиенил- η^5 -(3)-1,2-дикарболлилжелеза и его производных

Химические свойства и реакционно-способность (LXVI) и его производных исследованы наиболее подробно по сравнению с другими железокарборанами. При полиэдрическом расширении Fe(III)-формы (LXVI) наряду с 13-вершинными железокарборанами получен в незначительном количестве биядерный комплекс (LXX), которому на основании спектров ЯМР ^{11}B приписано строение правильного икосаэдра [46]:

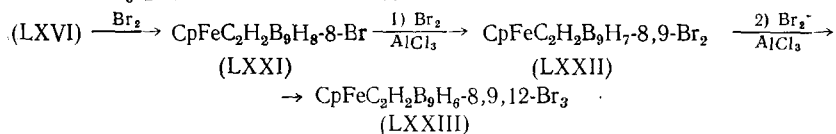


Хотя оба Fe-атома в комплексе (LXX) имеют d^5 -конфигурацию, он диамагнитен, что объясняется антипараллельной ориентацией спинов неспаренных электронов на атомах металла. Комплекс (LXX) содержит 24 скелетных электрона — на два меньше, чем это требует ТССЭП для икосаэдрических *клозо*-структур, что характерно для железокарборанов, содержащих несколько Fe-атомов. Образование комплекса (LXX) объясняется наличием в реакционной среде следов NaOH, под действием которого комплекс (LXVI) претерпевает вначале щелочную деградацию с удалением из полиэдрического скелета атома В(6), а затем на его место становится фрагмент CpFe.

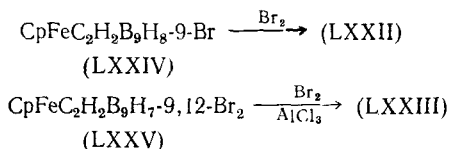
Подробное изучение химических свойств (LXVI) и его производных предпринято [58—68] авторами настоящего обзора и рассмотрено ниже.

а) Реакции (LXVI) с электрофильными реагентами

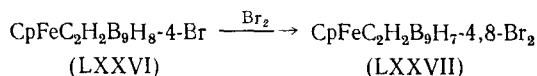
Для изучения распределения относительной электронной плотности исследовано бромирование (LXVI)³ и его бромпроизводных [58]. Показано, что комплекс (LXVI) бромруется ступенчато по В-атомам дикарболлильного лиганда. Первый атом брома в отсутствие катализатора вступает в положение 8, а дальнейшее бромирование идет только в присутствии AlCl_3 в положениях 9 и 12:



Строение бромпроизводных (LXXI)—(LXXIII) доказано спектроскопией ЯМР ^{11}B , а также встречным синтезом из бромпроизводных (LXXIV) и (LXXV), имеющих Br-атомы в известных положениях 9 и 9, 12:



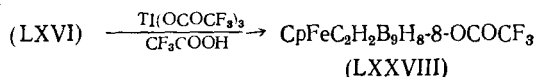
Бромирование 4-бромпроизводного (LXXVI) приводит к 4,8-дибромпроизводному (LXXVII):



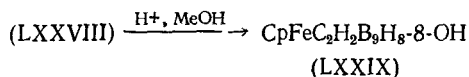
³ $\text{CpFeC}_2\text{H}_2\text{B}_9\text{H}_9$ и $\text{CpFeHCB}_9\text{H}_9\text{CH}$ — две формы записи формулы соединения (LXVI) (d^5 -конфигурация Fe-атома).

Наличие Вг-атомов в (LXVI) делает его менее реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения. Из данных бромирования следует, что распределение относительной электронной плотности в дикарболлильном лиганде (LXVI) следующее: В(8) > В(9), В(12) > В(4), В(5), В(6), В(10), В(11), С(1), С(2).

При действии на (LXVI) трифторацетата таллия (III) в CF_3COOH происходит окисление В—Н-связи и образование 8-трифторацетоксипроизводного (LXXVIII) [59]:

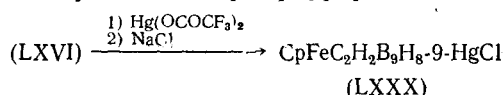


Строение комплекса (LXXVIII) установлено рентгеноструктурным анализом. Метаноллиз комплекса (LXXVIII) дает 8-оксипроизводное (LXXIX):



Окисление связи В—Н при действии $\text{Тl}(\text{OCOCF}_3)_3$ на (LXVI) свидетельствует о повышенной гидридной подвижности Н-атома при атоме В(8).

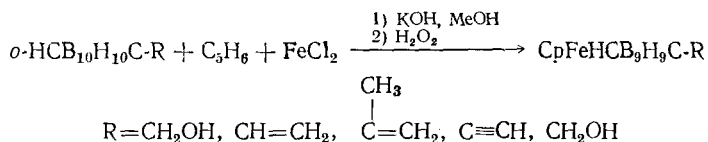
При меркурировании (LXVI) трифторацетатом ртути (II) в смеси $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ получено 9-хлормеркурипроизводное (LXXX) [60]:



При его обработке бромом образуется 9-бромпроизводное (LXXIV).

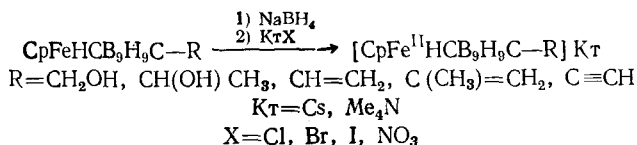
б) Производные (LXVI), замещенные по С-атому дикарболлильного лиганда

Получение производных (LXVI), замещенных по С-атому дикарболлильного лиганда, и их превращения описаны в работах [61—63]. Эти производные синтезированы из соответствующих 1-замещенных *o*-карборанов, циклопентадиена и FeCl_2 в метанольной щелочи:



Для синтеза кислоты ($\text{R}=\text{COOH}$) в качестве исходного продукта применялся 7-COOH-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{K}$. Предложенный способ получения производных (LXVI) с функциональной группой при С-атоме дикарболлильного лиганда сделал их доступными соединениями, что позволило изучить некоторые превращения 1-замещенных железокарборанов. Наряду с обычными свойствами карборановых и кобальтокарборановых аналогов эти превращения проявляют специфические особенности, обусловленные наличием железокарборанового ядра. В работе [61] изучены различные превращения оксиметильного производного $\text{CpFeHCB}_9\text{H}_9\text{CCH}_2\text{OH}$ — ацилирование, окисление в альдегид, замена группы OH на группу OR или Cl в условиях кислотного катализа. Изучен сольволиз хлорметильного производного $\text{CpFeHCB}_9\text{H}_9\text{CCH}_2\text{Cl}$, благодаря чему установлена способность $\text{CpFe}^{\text{III}}\text{HCB}_9\text{H}_9\text{C-}$ группы стабилизировать в качестве промежуточной частицы связанный с ней карбокатионный центр. Описано получение кетона, вторичных карбинолов, диэтилацетата альдегида ряда (LXVI). С помощью ИК-спектроскопии показана способность (LXVI) к образованию водородных связей с основными растворителями с участием С—Н-связей обоих лигандов [64], а в работе [61] подтвержден кислый характер С—Н-связей дикарболлильного лиганда (LXVI), так как они подвергаются металлизации при действии бутиллития в эфи-

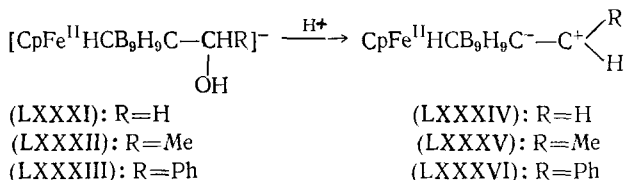
ре. Измерены константы ионизации кислот $\text{CpFeHCB}_9\text{H}_9\text{CCOOH}$ в 50%-ном этаноле ($\text{p}K_a$ 3,49) и $\text{CpFeHCB}_9\text{H}_9\text{CCH}_2\text{COOH}$ в 80%-ном метилцеллозольве ($\text{p}K_a$ 5,70). Исходя из последней величины по методу Чартона рассчитана индукционная константа $\text{CpFe}^{\text{III}}\text{HCB}_9\text{H}_9\text{C}$ -группы ($\sigma_i=0,31$), из чего следует, что железо(III)карборанильная группа обладает значительным электроноакцепторным эффектом [61]. Большинство из описанных превращений 1-замещенных производных (LXVI) могут быть использованы как препаративные методы их получения. Переход от Fe(III)-формы к Fe(II)-форме 1-замещенных производных (LXVI) предложен в работе [63] и заключается в восстановлении NaBH_4 в этаноле:



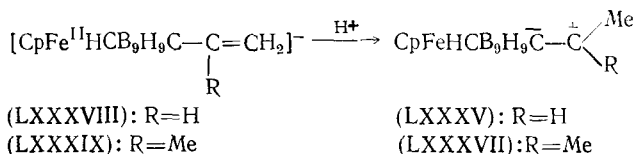
Производные Fe(II)-формы (LXVI) являются электронными аналогами ферроцена.

в) Карбкатионы, стабилизированные железо(II)карборанильной группой

Авторы настоящего обзора изучили карбкатионный центр, связанный с $\text{CpFe}^{\text{II}}\text{HCB}_9\text{H}_9\text{C}$ -группой [63, 65]. Было найдено, что эта группа стабилизирует связанный с ней карбкатион значительно сильнее, чем ферроценильная группа. Поскольку положительный заряд на С-атоме уравновешивается отрицательным зарядом железо(II)карборанильной группы, катионсодержащая молекула является электронейтральной и поэтому существует в виде цвиттер-ионов. Такие цвиттер-ионы в работах [63, 65] названы карбениевыми цвиттер-ионами. При протонировании карбинолов (LXXXI), (LXXXII) и (LXXXIII) неорганическими кислотами получены с высокими выходами соответственно первичный (LXXXIV) и вторичные (LXXXV) и (LXXXVI) карбениевые цвиттер-ионы:



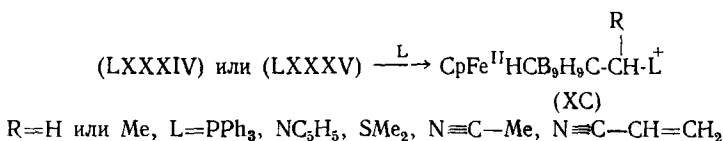
Удобный способ получения вторичного (LXXXV) и третичного (LXXXVII) карбениевых цвиттер-ионов заключается в протонировании соответствующих олефинов (LXXXVIII) и (LXXXIX):



Карбениевые цвиттер-ионы (LXXXIV) — (LXXXVII) выделены в индивидуальном виде. Они диамагнитны, устойчивы на воздухе и способны хроматографироваться на силикагеле в элюентах умеренной полярности. Относительная устойчивость при длительном хранении на воздухе среди карбениевых цвиттер-ионов возрастает в ряду: $\text{CH}_2^+ \ll \text{CHMe}^+ < \text{CHPh}^+ \approx \text{CMe}_2^+$. Выводы о строении, а также о вероятном механизме стабилизации карбкатионного центра в таких системах удалось сделать на основании рентгеноструктурного анализа фенилкарбениевого цвиттер-иона (LXXXVI). Карбкатионный центр стабилизирован сильным взаимодействием железо — углерод (расстояние $\text{Fe}-\text{C}^+$ 2,23 Å, угол между связью C (карборан) — C^+ и плоскостью C_2B_9 равен 47°).

Кроме того, C^+ -атом находится в sp^2 -конфигурации, а расстояние C (карборан) — C^+ составляет 1,38 Å, из чего следует частичная двоевязанность C^+ -атома с C -атомом полиэдра. Таким образом, стабилизация карбкатионного центра осуществляется двумя путями — как донорным действием лиганда с образованием фульвеноподобной структуры, так и с участием Fe -атома.

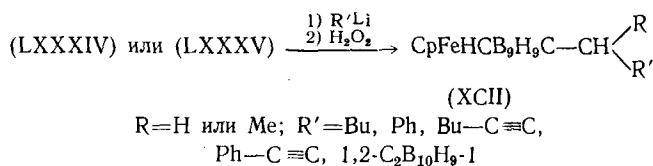
Изучены различные превращения карбениевых цвиттер-ионов [63, 65]. Несмотря на их меньшую по сравнению с органическими карбкатионами и ферроценилкарбкатионами реакционную способность, они присоединяют основания по карбкатионному центру. При реакциях первичного (LXXXIV) и вторичного (LXXXV) цвиттер-ионов с электронейтральными основаниями Льюиса образуются продукты присоединения в виде внутренних солей типа (XC):



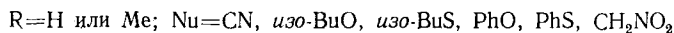
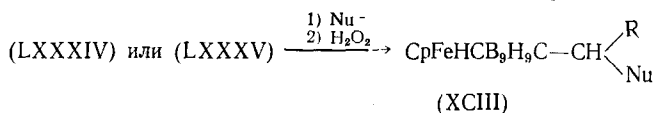
При кислотном гидролизе ацетонитрильной внутренней соли (XC) ($R=H$, $L=N\equiv CMe$) с одновременным окислением H_2O_2 образуется N -замещенный ацетамид $CpFeHCB_9H_9CCH_2NHCOMe$. При реакции третичного цвиттер-иона (LXXXVII) с пиридином образуется как продукт присоединения — (XCI), так и продукт депротонирования — олефин (LXXXIX):



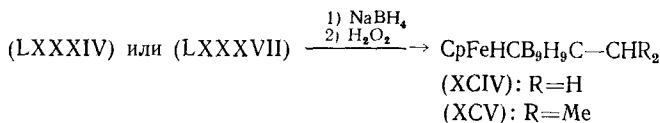
Первичный (LXXXIV) и вторичный (LXXXV) цвиттер-ионы реагируют с литийорганическими соединениями, присоединяя органический остаток к карбкатионному центру с образованием продуктов типа (XCII):



Аналогичным образом протекает реакция первичного и вторичного цвиттер-ионов с нуклеофильными анионами, давая продукты типа (XCIII):

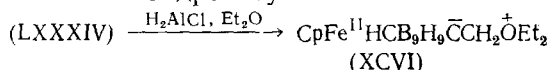


$R=H$ или Me ; $Nu=CN$, *изо*-BuO, *изо*-BuS, PhO, PhS, CH_2NO_2 . Напротив, к третичному цвиттер-иону (LXXXVII) цианид- и тиофенолят-анионы не присоединяются, а имеет место только депротонирование одной из метильных групп и образование олефина (LXXXIX), что свидетельствует о повышенной кислотности H -атомов метильных групп третичного цвиттер-иона. Первичный (LXXXIV) и третичный (LXXXVII) цвиттер-ионы присоединяют гидрид-ион от $NaBH_4$, количественно образуя соответственно метил-(XCIV) или изопропенил производные (XCV) комплекса (IXVI):

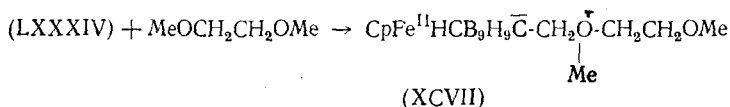


В отличие от этого при действии на первичный цвиттер-ион (LXXXIV) H_2AlCl в эфире образуется диэтилоксониевая внутренняя соль (XCVI),

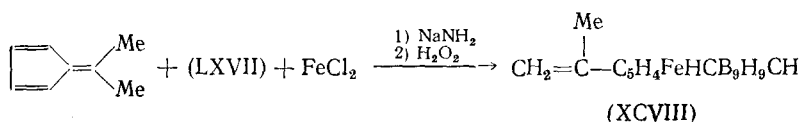
чрезвычайно устойчивая к гидролизу:



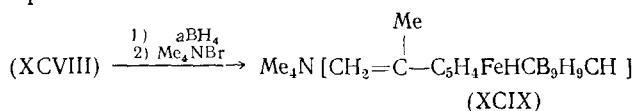
В отсутствие H_2AlCl катион (LXXXIV) не реагирует с эфиром даже при длительном нагревании. Более основной диметоксиэтан присоединяется по катионному центру первичного цвиттер-иона, давая внутреннюю соль (XCVII):



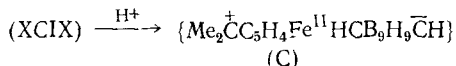
Исследована стабилизация карбкатионного центра, связанного с $HCB_9H_9\bar{C}HFe^{II}C_5H_4$ -группой [66]. Для получения такой карбкатионной системы из 6,6-диметилфульвена, 7,8-дикарболлид-аниона (LXVII) и $FeCl_2$ в жидком NH_3 —ТГФ получено изопропенильное производное (XCVIII), содержащее заместитель в Cr -кольце:



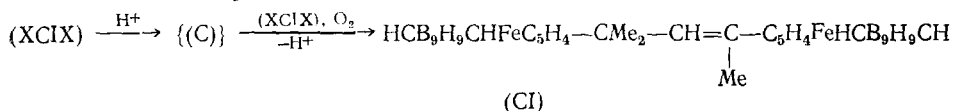
Комплекс (XCVIII) восстановлен в диамагнитную форму (XCIX) боргидридом натрия



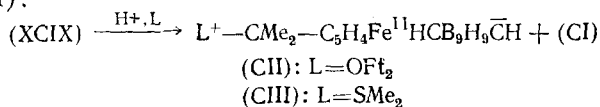
При протонировании олефина (XCIX) образуется карбениевый цвиттер-ион (C), который не был выделен в индивидуальном состоянии из-за высокой реакционной способности:



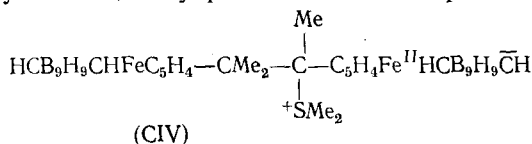
В растворе катион (C) претерпевает ряд превращений. Если протонирование проводилось в бензоле, то получался только продукт димерного строения (CI), являющийся результатом присоединения катиона (C) по двойной связи олефина (XCIX):



Если протонирование проводилось в эфире или диметилсульфиде, то наряду с димерным комплексом (CI) получались также внутренние соли (CII) и (CIII):



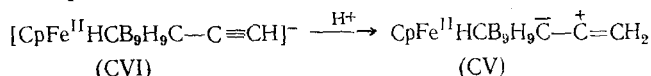
В случае диметилсульфида кроме комплексов (CIII) и (CI) в значительной мере образуется еще внутренняя соль димерного строения (CIV):



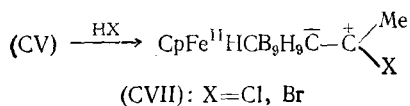
Из этих данных следует, что карбкатионный центр стабилизируется слабее группой $HCB_9H_9\bar{C}HFe^{II}C_5H_4$, чем группой $CrFe^{II}HCB_9H_9\bar{C}$.

Сильная стабилизирующая способность $CrFe^{II}HCB_9H_9\bar{C}$ -группы позволила получить стабильный винилкатион (CV) и впервые выделить его

в индивидуальном состоянии в виде цвиттер-иона при протонировании ацетиленового производного (CVI) [66, 68]:

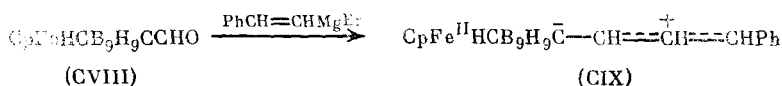


Винилкатион (CV) диамагнитен и устойчив на воздухе. Он присоединяет галогенводороды по винилкатионной группе, образуя третичные карбениевые цвиттер-ионы типа (CVII), в которых атом галогена непосредственно связан с карбкатионным центром:

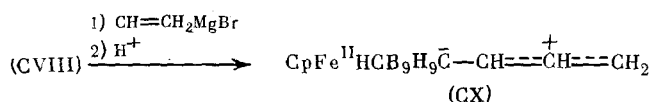


При действии на винилкатион (CV) нуклеофильных реагентов, например NaBH_4 или MeLi происходит в основном депротонирование винилкатионной группы с образованием ацетилена (CVI), в то время как продукты присоединения к катионному центру, олефины (LXXXVIII) или (LXXXIX) получаются в крайне незначительных количествах. Эти данные свидетельствуют о значительной кислотности атомов водорода винилкатионной группы.

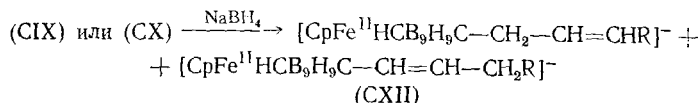
Изучена также аллилкатионная система, стабилизированная $\text{CpFe}^{\text{II}}\text{HCB}_9\text{H}_9\text{C}^-$ -группой [67]. При действии на альдегид (CVIII) β -стирилмагнийбромида образуется фенилаллил-катион (CIX) в виде цвиттер-иона:



Аналогично из альдегида (CVIII) и винилмагнийбромида впервые получен в индивидуальном состоянии монозамещенный аллил-катион (CX):



Оба аллил-катиона (CIX) и (CX) проявляют присущую аллил-катионным системам двойственную реакционную способность. При присоединении гидрид-иона происходит образование соответствующих аллильных (CXI) и *n*-пропенильных (CXII) производных (XIVI):



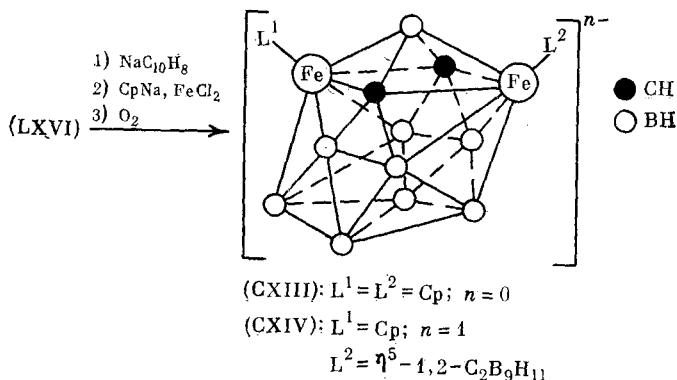
Устойчивость карбкатионов, стабилизированных железо(II) карборанильной группой, не имеет аналогии в химии как органических, так и металлоорганических карбкатионов. Все это позволяет их назвать карбкатионами нового типа. Кроме того указанные реакции карбкатионов можно рассматривать как удобный препаративный метод получения различных производных (LXVI).

VII. СОЕДИНЕНИЯ, ИМЕЮЩИЕ СТРОЕНИЕ 13- И 14-ВЕРШИННЫХ ПОЛИЭДРОВ

1. 13-вершинные полиэдрические железокарбораны

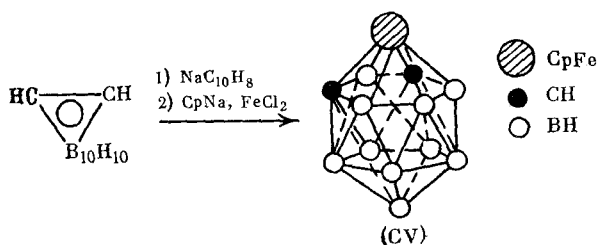
нидо-Железокарбораны, содержащие 13 вершин, пока не известны. *клозо*-Полиэдр с 13 вершинами представляет собой икосаэдр, содержащий дополнительную вершину. При полиэдрическом расширении (LXVI) в качестве основного продукта получен диамагнитный биядерный желе-

зокарборан (CXIII) [60]. В значительно меньшем количестве получен при этом диамагнитный биядерный комплекс (CXIV):

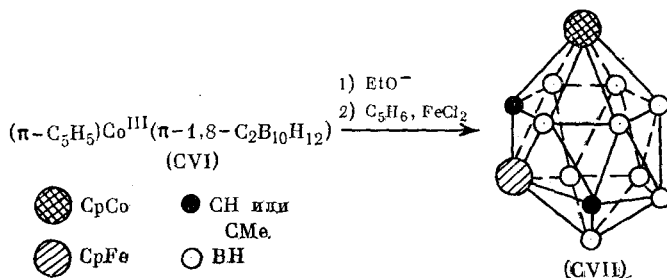


Предварительный рентгеноструктурный анализ комплекса (CXIII) показал отсутствие связи Fe—Fe (3,2 Å). Комплексам (CXIII) и (CXIV) приписана структура на основании спектров ЯМР ^{11}B . Оба Fe-атома в каждом комплексе имеют d^5 -конфигурацию. Комплексы имеют по 26 скелетных электронов, т. е. согласно ТССЭП, являются электронодефицитными. Их диамагнетизм обусловлен антипараллельной ориентацией спинов неспаренных электронов, которая возникает при их сопряжении с π -орбиталями карборанового лиганда.

Основным продуктом реакции полиэдрического расширения *o*-карборана является комплекс (CV), имеющий *клозо*-структуру [42]:



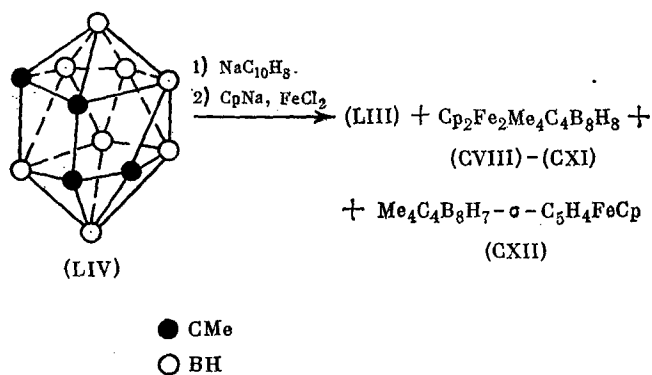
Комплекс (CV) парамагнитен. Его восстановление NaBH_4 приводит к диамагнитному моноаниону, выделенному в виде тетраметиламмонийной соли $[\text{CrFe}^{\text{II}}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}]\text{NMe}_4$. Последнее соединение содержит 28 скелетных электронов, обуславливающих, согласно ТССЭП, его *клозо*-структуру. При щелочной деградации 13-вершинного *клозо*-кобальтокарборана (CVI) происходит удаление атома В(5). Дальнейшая реакция с циклопентадиеном и FeCl_2 приводит к введению в положение 5 фрагмента CrFe и образованию парамагнитного биядерного *клозо*-кобальтожелезокарборана (CVII) [38, 69]:



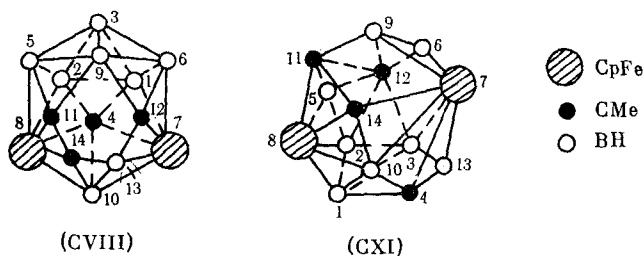
Комплекс (CVII) при действии NaBH_4 восстанавливается до диамагнитного моноаниона $[4\text{-CrCo-5-CrFe}^{\text{II}}\text{-1,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$.

2. 14-вершинные полиэдрические железокарбораны

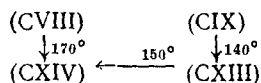
Для 14-вершинных *клозо*-полиэдров возможна реализация структур двух типов — двухшапочной гексагональной антипризмы и шестишапочного куба. Для 14-вершинных *нидо*-полиэдров возможно существование нескольких структур с пентагональной или тетрагональной открытой гранью. Полиэдрические железокарбораны с 14 вершинами получены сравнительно недавно и поэтому известны пока на малом числе примеров. При полиэдрическом расширении тетрауглеродного *нидо*-карборана (LIV) с последующей достройкой фрагментом CrFe образуется сложная смесь продуктов, содержащая 14-вершинные биядерные железокарбораны [40, 70—73]:



Соединение (CXII) является тетрауглеродным карбораном, замещенным по В-атому ферроциклической группой, что доказано рентгеноструктурным анализом [73]. Биядерные железокарбораны (CVIII) — (CXI) получены в виде четырех диамагнитных изомеров. Строение комплексов (CX) и (CXI) пока не установлено. Структура изомеров (CVIII) и (CIX) определена с помощью рентгеноструктурного анализа [70, 71]. Оба комплекса имеют *нидо*-строение с пентагональной В(9)—С(11)—С(14)—В(13)—В(12) (CVIII) и тетрагональной Fe(7)—С(14)—С(11)—В(9) (CIX) открытыми гранями. Предложен механизм образования из одного тетрауглеродного карборана (LIV) нескольких железокарборанов различного

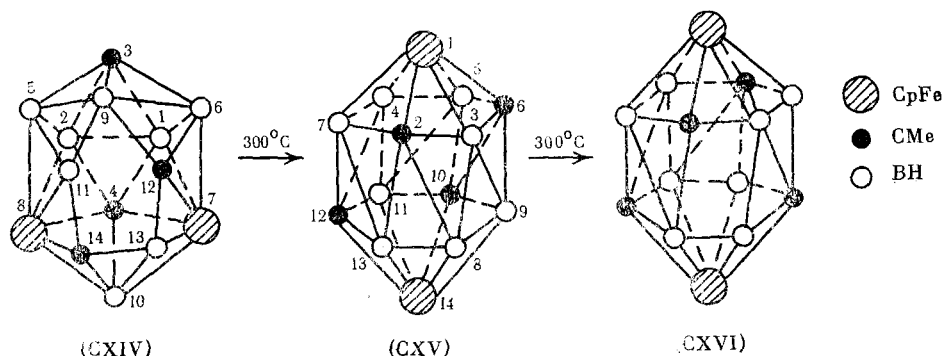


строения [72]. Железокарбораны (CVIII) и (CIX) содержат по 30 скелетных электронов и согласно ТССЭП должны иметь *клозо*-структуру, что в действительности не наблюдается. Это объясняется наличием заметного потенциального барьера при переходе от 14-вершинных *нидо*-систем к *клозо*-системам [71]. При нагревании в нонане *нидо*-железокарбораны (CVIII) и (CIX) перегруппировываются:



Строение комплекса (CXIII) не установлено, в то время как диамагнитный комплекс (CXIV) охарактеризован рентгеноструктурным анализом [71]. Железокарборан имеет *нидо*-структуру с открытой пентаго-

нальной гранью. При дальнейшем нагревании комплекс (CXIV) изомеризуется в *клозо*-полиэдр (CXV), который также способен к термической перегруппировке в комплексе (CXVI):



Комплексы (CXV) и (CXVI) диамагнитны. Они содержат по 30 скелетных электронов, что удовлетворяет требованиям ТССЭП для 14-вершинных *клозо*-полиэдрических структур. Строение комплексов (CXV) и (CXVI) предложено на основании анализа спектров ЯМР ^{11}B и ^{13}C [71]. Таким образом, изомерные железокарбораны (CVIII), (CIX) и (CXIV) являются новым классом металлокарборанов — металлокарборанами, в которых предпочтительна *клозо*-структура, но которые имеют *нидо*-структуру. Они получили название псевдо-*нидо*-металлокарборанов [71]. В работе [74] теоретически обоснована более высокая стабильность 14-вершинных биядерных железокарборанов в случае максимального удаления друг от друга фрагментов CpFe в полиэдрическом скелете в силу наибольшего перекрытия АО между отдельными вершинами полиэдра. Псевдо-*нидо*-железокарбораны предложено рассматривать как предшественники пока не известных полиэдрических *клозо*-металлокарборанов с 15 вершинами [71]. Так, если в комплексе (CVIII) и (CXIV) каким-либо путем ввести фрагмент CpCo, координированный атомами пентагональной открытой грани, то можно получить 15-вершинный полиэдрический *клозо*-кобальтожелезокарборан типа $\text{CoFe}_2\text{C}_4\text{B}_8$, удовлетворяющий требованиям ТССЭП,—32 скелетных электрона при 15 вершинах.

* * *

Как видно из изложенного выше материала, действия исследователей, изучающих полиэдрические железокарбораны, железобораны и железогетеробораны с фрагментом CpFe в скелете, в основном были сосредоточены на разработке методов получения новых полиэдрических систем, тогда как химия этих интересных соединений остается, за небольшим исключением, практически не изученной. Исследование превращений одного из железокарборанов — η^5 -циклопентадиенил- η^5 -(3)-1,2-дикарболлилжелезо и его производных позволило получить ряд интереснейших соединений с необычными свойствами. Учитывая многообразие железокарборановых систем мы вправе ожидать от них новых интересных химических превращений.

ЛИТЕРАТУРА

- Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1207.
- Hawthorne M. F. J. Organometall. Chem., 1975, v. 100, p. 97.
- Grimes R. N. In: Organometallic Reactions and Synthesis, v. 6/Ed. by Becker E. I. and Tsutsui M. N. Y.: Plenum 1977, 2, p. 63.
- Siebert W. In: Adv. Organometall. Chem., v. 18. N. Y.: Acad. Press. 1980, p. 301.
- Grimes R. N. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, № 11, p. 420.
- Grimes R. N. Coord. Chem. Rev., 1979, v. 28, № 1, p. 47.
- Grimes R. N. Acc. Chem. Res., 1983, v. 16, № 1, p. 22.
- Grimes R. N. Metal interaction with boron clusters, N. Y.: Plenum, 1982.
- Леонова Е. В. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 283.
- Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 4, p. 683.
- Wade K. In: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., v. 18. N. Y.: Acad. Press., 1976, p. 1.
- Rudolf R. W. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, № 12, p. 446.
- Mingos D. M. P. In: Adv. Organometall. Chem., v. 15, N. Y.: Acad. Press., 1977, p. 1.

14. Jones C. J., Evans W. J., Hawthorne M. F. Chem. Commun., 1973, № 15, p. 543.
15. Barker G. K. et al. Ibid., 1983, № 6, p. 277.
16. Maynard R. B., Sinn S., Grimes R. N. Inorg. Chem., 1983, v. 22, № 6, p. 873.
17. Venable T. L., Hutton W. C., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 29.
18. O'Neill M. E., Wade K. In: Metal Interaction with Boron Clusters, Ch. 1/Ed. by Grimes R. N. N. Y.: Plenum, 1982, p. 1.
19. Weiss R., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8087.
20. Weiss R., Grimes R. N. Inorg. Chem., 1979, v. 18, № 12, p. 3291.
21. Siebert W., Böhle C., Krüger C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, v. 19, № 9, p. 746.
22. Herberich G. E., Carsten K. J. Organometall. Chem., 1978, v. 144, № 1, p. C1.
23. Siebert W., Böchmann M. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1977, v. 16, № 12, p. 857.
24. Edwin J., Böchmann M., Böhm M. C., Brennan D. E., Geiger W. E., Krüger C., Pebler J., Pritzkow H., Siebert W., Swiridoff W., Wadepohl H., Weiss J., Zenneck U. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2582.
25. Siebert W., Penk T., Kirbenger K., Böchmann M., Krüger C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1976, v. 15, № 22, p. 779.
26. Siebert W., Böhle C., Krüger C., Tsay Y.-H. Ibid., 1978, v. 17, № 7, p. 527.
27. Siebert W. et al. Ibid., 1979, v. 18, № 12, p. 949.
28. Sneddon L. G., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7161.
29. Sneddon L. G., Beer D. C., Grimes R. N. Ibid., 1973, v. 95, № 20, p. 6623.
30. Maxwell W. M., Wong H. S., Grimes R. N. Inorg. Chem., 1977, v. 16, № 12, p. 3094.
31. Grimes R. N., Sinn E., Maynard R. B. Ibid., 1980, v. 19, № 8, p. 2384.
32. Barker G. K. et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1982, № 9, p. 1679.
33. Evans W. J., Dunks J. B., Hawthorne M. F. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4565.
34. Wiersema R. J., Hawthorne M. F. Ibid., 1973, v. 95, p. 3174.
35. Li Yi-xin, Huang Xiu-yun, Sun Gui-fang. Acta Chim. Sin. 1982, v. 40, № 2, p. 191; РЖХим., 1982, № 15, 15В180.
36. Callahan K. P. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 2, p. 296.
37. Nishimura E. K. Chem. Commun., 1978, № 20, p. 858.
38. Dustin D. F., Evans W. J., Hawthorne M. F. Ibid., 1973, № 21, p. 805.
39. Callahan K. P., Sims A. L., Knobler C. B., Lo F. Y., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1978, v. 17, N 6, p. 1658.
40. Maxwell W. M., Bryan R. F., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4008.
41. Schultz R. V., Sato F., Todd L. J. J. Organometall. Chem., 1977, v. 125, № 1, p. 115.
42. Dustin D. F., Dunks G. B., Hawthorne M. F. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 1109.
43. Garcia M. P., Green M., Stone F. G. A. Chem. Commun., 1981, N 16, p. 871.
44. Little J. L., Welcker P. S., Loy N. J., Todd L. J. Inorg. Chem., 1970, v. 9, № 1, p. 63.
45. Todd L. J. In: Metal Interaction with Boron Clusters, Ch. 4/Ed. by Grimes R. N. N. Y.: Plenum, 1982, p. 145.
46. Salentine C. G., Hawthorne M. F. Inorg. Chem., 1978, v. 17, № 6, p. 1498.
47. Hawthorne M. F., Pilling R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3987.
48. Hawthorne M. F., Yuong D. C., Andrews T. D., Howe D. V., Pilling R. L., Pitts A. D., Reintjes M., Warren L. F., Wenger P. A. Ibid., 1968, v. 90, p. 879.
49. Plessek J., Stibr B., Hermanek S. Synt. Inorg. Metal-Org. Chem., 1973, v. 3, № 3, p. 291.
50. Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3988.
51. Plasiewicz J. R., Espenson J. H. Ibid., 1975, v. 95, p. 56.
52. Maki A. H., Berry T. E. Ibid., 1965, p. 87, p. 4437.
53. Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Gray H. B. Inorg. Chem., 1971, v. 10, № 8, p. 1559.
54. Герман Е. Д., Дяткина М. Е. Журн. структ. химии, 1966, т. 7, с. 866.
55. Herber R. H. Inorg. Chem., 1969, v. 8, № 1, p. 174.
56. Birchall T., Drummond I. Ibid., 1971, v. 10, № 2, p. 399.
57. Brown D. A., Fanning M. O., Fitzpatrick N. J. Ibid., 1978, v. 17, № 6, p. 1620.
58. Захаркин Л. И., Кобак В. В., Ковредов А. И., Антонович В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 9, с. 2122.
59. Захаркин Л. И., Кобак В. В., Ковредов А. И., Фурманова Н. Г., Стручков Ю. Т. Там же, 1979, № 5, с. 1097.
60. Захаркин Л. И., Кобак В. В., Антонович В. А. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2153.
61. Zakharkin L. I., Kobak V. V., Yanovsky A. I., Struchkov Yu. T. J. Organometall. Chem., 1982, v. 228, № 2, p. 119.
62. Захаркин Л. И., Кобак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 8, с. 1919.
63. Zakharkin L. I. et al. Tetrahedron, 1982, v. 38, № 23, p. 3515.
64. Виноградова Л. Е., Лейтес Л. А., Биккинеев Р. Х., Кобак В. В., Захаркин Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 11, с. 2641.
65. Захаркин Л. И., Кобак В. В. Там же, 1980, № 11, с. 2671.
66. Захаркин Л. И., Кобак В. В. Там же, 1983, № 11, с. 2611.
67. Захаркин Л. И., Кобак В. В., Антонович В. А. Там же, 1983, № 12, с. 2809.
68. Zakharkin L. I., Kobak V. V. J. Organometall. Chem., 1984, v. 270, p. 229.
69. Dustin D. F., Hawthorne M. F. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 11, p. 3462.
70. Maxwell W. M., Sinn E., Grimes R. N. Chem. Commun., 1976, № 11, p. 389.
71. Maxwell W. M., Sinn E., Grimes R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4016.
72. Grimes R. N., Pipal J. R., Sinn E. Ibid., 1979, v. 101, p. 4172.
73. Grimes R. N., Maxwell W. M., Sinn E. Inorg. Chem., 1980, v. 19, № 10, p. 2981.
74. Jemmis E. D. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 7017.

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